

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

DEC 9 1929

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-
Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mühlheim-Ruhr, F.
FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.),
F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-
Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Gro-
ningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad,
W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-
Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau,
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

In Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 21. November 1929

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
A. GUTBIER† und W. SCHIEFERDECKER-Jena: Über Adsorptionerscheinungen an Platinmetallen. Mit 12 Figuren im Text. (7. September 1929.)	305
WERNER FISCHER-Hannover: Molekulargewichtsbestimmungen vermittle der HORSTMANN'schen Kombinierung von Dampfdruckmessungen. 1. Mitteilung. Die Molekulargröße von Goldchlorid. Mit einer Figur im Text. (1. August 1929.)	333
WILHELM KLEMM-Hannover: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. II. Eine Systematik der seltenen Erden, begründet auf periodischen Eigenschaftsänderungen ihrer Ionen. Mit 2 Figuren im Text. (1. August 1929.)	345
WILHELM KLEMM und WILHELM SCHÜTH-Hannover: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. III. Ytterbiumdichlorid. Mit 2 Figuren im Text. (1. August 1929.)	352
A. und H. BENRATH-Aachen: Das reziproke Salzpaar $MgSO_4 + K_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 + K_2SO_4$. I. Mit 8 Figuren im Text. (16. September 1929.)	359
B. G. PETRENKO-Charkow: Zum Aufbau der β -Phase von Silber-Zinklegierungen. Mit 4 Figuren im Text. (27. August 1929.)	369
G. J. PETRENKO-Charkow: Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen Ag-Zn im angelassenen Zustande. Mit einer Figur im Text. (1. September 1929.)	376
SETSUBÔ TAMARU und NOBORU ANDÔ-Tokyo-Ookayama: Beiträge zur Katalyse der Reaktion zwischen festen Stoffen. Katalytische Stannatbildung aus Kalk und Zinnoxid. Mit 9 Figuren im Text. (26. Juli 1929.)	385
W. HERZ und FRITZ HIEBENTHAL-Breslau: Über die innere Reibung gemischter Lösungen. (15 Oktober 1929.)	409
G. TAMMANN und E. JENCKEL-Göttingen: Die Zunahme der Dichte von Gläsern nach Erstarrung unter erhöhtem Druck und die Wiederkehr der natürlichen Dichte durch Temperatursteigerung. Mit 2 Figuren im Text. (18. September 1929.)	416
F. HALLA-Wien: Reaktionen des Titansesquioxids mit Eisenoxiden. (6. Oktober 1929.)	421
KIN'ICHI SOMEYA-Sendai: Berichtigung zur Arbeit: Über die potentiometrische Titration von Cerisulfat. (1. Oktober 1929.)	428

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. SIMON: Über Bleioxydhydrate. (18. Oktober 1929.)
- A. SIMON: Über die Herstellung und Eigenschaften eines kristallisierten Bleioxydes. (18. Oktober 1929.)
- B. S. SHARMA: Die Oxydation und Photooxydation von Alkalithiocyanaten. (19. Oktober 1929.)
- M. BELENSKY und W. SCHUSE: Zur Photochemie des Silbernitrats. (19. Okt. 1929.)
- W. SCHRÖDER: Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$. VI. (24. Oktober 1929.)
- G. TAMMANN und H. HARTMANN: Über die Abhängigkeit einiger optischer Eigenschaften von der Temperatur im Erweichungsintervall der Gläser. (31. Oktober 1929.)
- O. RUFF und E. ASCHER: Studien zur fraktionierten Fällung. IV u. V. (4. Nov. 1929.)
- G. HÜTTIG und W. FRANKENSTEIN: Zur Kenntnis des Systems Magnesiumoxyd und Wasser. (7. November 1929.)
- G. HÜTTIG und W. FRANKENSTEIN: Zur Kenntnis des Systems Magnesiumoxyd-Kohlensäure. (7. November 1929.)
- F. MERCK und E. WEDEKIND: Magnetisch-analytische Untersuchungen über Kobaltoxyd als Katalysator der Kohlenoxyd-Verbrennung bei Zimmertemperatur. (10. November 1929.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über Adsorptionserscheinungen an Platinmetallen.

Von A. GUTBIER† und W. SCHIEFERDECKER.

Mit 12 Figuren im Text.

A. GUTBIER und dessen Schüler haben in den letzten Jahrzehnten Adsorptionserscheinungen an Platinmetallen systematisch untersucht, wobei es sich zunächst um die Systeme Platinmetalle-Wasserstoff¹⁾ handelte. Gelegentlich einer derartigen Untersuchung am Osmium wurde erstmalig das im Azotometer aufgefangene Gas, das man stets als Wasserstoff angesprochen hatte, analysiert, und die Feststellung gemacht, daß dieses zum größten Teile aus Kohlenoxyd bestand.

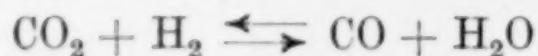
Eine Nachprüfung obengenannter Arbeiten²⁾ ergab, daß auch bei den übrigen Platinmetallen ähnliche Verhältnisse vorlagen. Die Adsorptionsversuche wurden im wesentlichen mit der von C. PAAL und G. AMBERGER³⁾ angegebenen Apparatur ausgeführt (vgl. auch GRAF, Diss. Jena 1926). Das Prinzip ist kurz folgendes: Aus dem sogenannten Adsorptionsgefäß, das mit Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr versehen war, wurde zunächst die Luft mit gereinigter und getrockneter Kohlensäure verdrängt (dargestellt im KIPP'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure). Dann wurde bei der entsprechenden Versuchstemperatur etwa 2 Stunden lang über das im Adsorptionsgefäß sich befindende Material Wasserstoff geleitet und schließlich der Wasserstoff in der Apparatur wieder durch Kohlendioxyd verdrängt. Ließ sich kein Wasserstoff mehr nachweisen, wurde durch vorsichtiges Erhitzen des Adsorptionsgefäßes das adsorbierte Gas im Kohlendioxydstrom ausgetrieben und in einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer aufgefangen und gemessen.

¹⁾ Ber. 46 (1913), 1453; 52 (1919), 1366 u. 1368. O. MAISCH, Diss. Stuttgart 1914.

²⁾ A. MILLER, Diss. Stuttgart 1922; FR. GRAF, Diss. Jena 1926.

³⁾ C. PAAL u. G. AMBERGER, Ber. 38 (1905), 1394.

Das Auftreten von Kohlenoxyd ist in Anbetracht der Tatsache, daß nur Wasserstoff und Kohlendioxyd in der Apparatur vorhanden war, so zu erklären, daß das Kohlendioxyd gemäß der Gleichung



infolge katalytischer Wirkung des Metalles vom Wasserstoff reduziert worden ist.

Es war damit erwiesen, daß das von A. GUTBIER und Mitarbeitern¹⁾ angewandte Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoffadsorption an Platinmetallen unbrauchbar war, ganz abgesehen von all' den übrigen Mängeln, die bereits von A. MILLER²⁾ in dessen Dissertation eingehend gewürdigt sind.

Auf Grund dieser Tatsachen ergab sich die Notwendigkeit, die früheren Untersuchungen A. GUTBIER's wieder aufzunehmen und diese, wenigstens soweit sie bereits in der Fachliteratur veröffentlicht³⁾ worden sind, richtigzustellen.

I. Das System Palladium-Wasserstoff.

Das System Palladium-Wasserstoff hat von jeher die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich gezogen, weil das Palladium, besonders in fein verteiltem Zustande als „Schwarz“, „Mohr“ und „Schwamm“ im Verhältnis zu den übrigen Platinmetallen die weitest größte Menge an Wasserstoff aufzunehmen befähigt ist, was in einer langen Reihe wissenschaftlicher Abhandlungen zum Ausdruck gekommen ist. Trotz mannigfacher Untersuchungen und eines umfangreichen Tatsachenmaterials, das die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Temperatur als auch vom Druck wiedergibt, hat bis heute noch nicht die Streitfrage restlos geklärt werden können, wie der Wasserstoff an das Metall „gebunden“ ist. Da es zu weit führen würde, im Rahmen dieser Arbeit eine völlig umfassende Übersicht der einschlägigen Literatur zu geben, sollen hier nur die entsprechenden Arbeiten A. GUTBIER's und dessen Mitarbeitern gewürdigt werden. Im übrigen wird auf die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. I, S. 781 und die erst kürzlich erschienene Arbeit von E. MÜLLER und K. SCHWABE⁴⁾ verwiesen, in denen man eine Zusammenstellung der bisherigen Literatur findet.

¹⁾ A. GUTBIER, l. c.

²⁾ A. MILLER, Diss. Stuttgart 1922.

³⁾ Ber. 46 (1913), 1453; 52 (1919), 1366.

⁴⁾ E. MÜLLER u. K. SCHWABE, Z. Elektrochem. 35 (1929), 165.

A. GUTBIER, H. GEBHARDT und B. OTTENSTEIN¹⁾ untersuchten in ihrer Arbeit: „Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium“ die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Temperatur nach der eingangs erwähnten Methode für das nach dem Verfahren von A. GUTBIER²⁾ dargestellte Palladiumschwarz. Die von diesen Forschern erhaltene Isobare weicht von den anderen bisher erhaltenen in erheblichem Maße ab. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß einerseits nach A. MILLER³⁾ und FR. GRAF⁴⁾ dem Palladium die Fähigkeit zukommt, bei höherer Temperatur geringe Mengen Kohlenoxyd aus Kohlendioxyd und Wasserstoff zu bilden, die neben Wasserstoff adsorbiert werden, und daß andererseits die Methode mit solchen Mängeln behaftet ist, wie bereits A. SIEVERTS⁵⁾ und A. MILLER⁶⁾ Gelegenheit hatten, ausführlich zu beschreiben, daß eine weitere Anwendung derselben für die Bestimmung von Gasadsorption an Metallen nicht dazu beitragen kann, in dieses Gebiet Klarheit zu bringen. Die folgenden Versuche dienen der Richtigstellung und dem Ausbau der eben genannten Arbeit von A. GUTBIER, H. GEBHARDT und B. OTTENSTEIN.

Methode.

Die Versuchsanordnung, bei der das Kohlendioxyd als Faktor selbstverständlich ausgeschaltet werden mußte, geht im wesentlichen auf eine von A. SIEVERTS⁷⁾ beschriebene Apparatur zurück (Fig. 1).

Der Apparat setzte sich in der Hauptsache zusammen aus einer Gasbürette *B* mit Niveaurrohr und Niveaugefäß, einem Quecksilbermanometer *M* und dem Quarzrohr *G*, in welchem sich in einem Quarzschiffchen das Versuchsmaterial befand. Die Gasbürette faßte 50 cm³ und war von einem Wassermantel umgeben, um das Gas in der Bürette möglichst auf konstanter Temperatur halten zu können. Für das Manometer wurde die geschlossene Form gewählt, weil diese vom herrschenden Barometerstand unabhängig ist. Diese 3 Hauptteile waren, wie aus Fig. 1 ersichtlich, mittels Schliffen und enger Capillarrohre (0,1 cm ϕ) verbunden. Im Quarzrohr befand sich außer

¹⁾ A. GUTBIER, H. GEBHARDT u. B. OTTENSTEIN, l. c.

²⁾ A. GUTBIER, Journ. prakt. Chem. 79 (1909), 235 u. 457.

³⁾ A. MILLER, l. c.

⁴⁾ FR. GRAF, l. c.

⁵⁾ A. SIEVERTS, Z. physik. Chem. 88 (1914), 124.

⁶⁾ A. MILLER, l. c.

⁷⁾ A. SIEVERTS, Z. physik. Chem. 60 (1907), 130.

dem Schiffchen ein Quarzstab, der dazu diente, den „toten Raum“ möglichst auf ein Minimum zu beschränken. Hahn *C* war ein Dreiwegehahn, der gestattete, durch Rohr *a* Gas in die Bürette aufzunehmen und dieses durch Rohr *b* wieder in die Atmosphäre hinauszudrücken. Hahn *H* vermittelte mit einer Töplerpumpe, mit deren Hilfe die Apparatur leergepumpt werden konnte.

Die Heizung des Quarzrohres erfolgte mit einem kleinen elektrischen Ofen, dessen Wicklung aus Chromnickeldraht bestand und

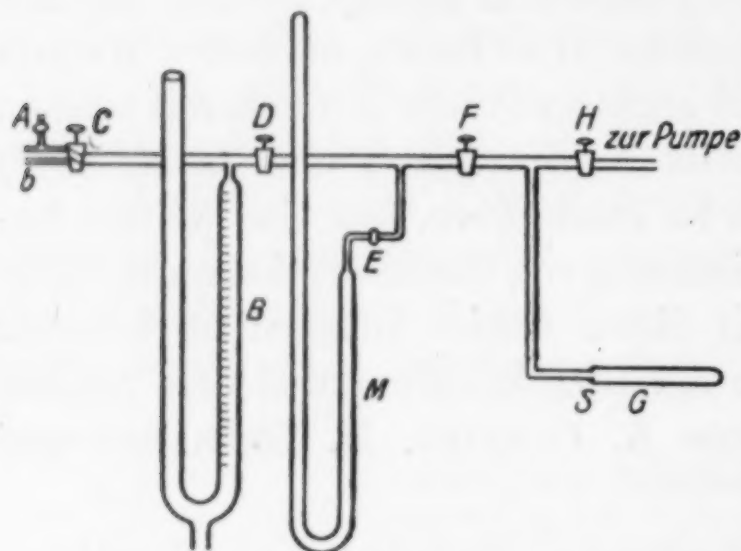


Fig. 1. Apparatur.

B = Gasbürette mit Wassermantel und Ni-veaurohr.

M = Quecksilbermanometer.

G = Quarzrohr mit Schliff *S*.

A, C, D, E, F, H = Glashähne.

der Temperaturen bis zu 700° bequem erreichen ließ. Die Temperaturmessung im Ofen erfolgte mittels Thermoelement Platin-Platinrhodium und einem geeichten Quecksilberthermometer gleichzeitig für tiefere Temperaturen. Daß die Lötstelle des Elementes sich im Heizraum stets an gleicher Stelle befand — das gleiche trifft für das Versuchsmaterial zu — bedarf keiner Erläuterung. Die Außentemperatur und Bürettentemperatur wurden an einem in

$\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ geteilten Quecksilberthermometer abgelesen.

Der Wasserstoff wurde in einem KIPP'schen Apparat aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure (1:4) entwickelt. Das Gas wurde mit Kaliumpermanganat gereinigt und mit Chlorcalcium, Kalilauge und Schwefelsäure (konz.) getrocknet. Etwa vorhandener Sauerstoff wurde mittels glühenden Kupfers entfernt. Um das Gas, bevor es durch Hahn *C* zur Bürette gelangte, auf Reinheit prüfen oder anderweitig verwerten zu können, wurde unmittelbar hinter die letzte Trockenröhre ein Dreiwegehahn angeblasen, dessen eine Bohrung zu einem mit konz. Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit dienenden Glasgefäß führte. Es sei darauf hingewiesen, daß alle Teile der Apparatur zusammengeblasen oder mit Glasschliffen verbunden waren, wodurch Dichtigkeit gewährleistet und eine Verunreinigung des Gases durch etwaige Schlauchbindungen ausgeschaltet wurde. Zum Dichten der Hähne wurde ein Fett verwendet, das aus Lanolin und Vaseline bestand. Für den Schliff Quarz an Glas wurde dem Fett eine kleine

Menge Paraffin zugesetzt. Die mit diesem Hahnfett erzielte Dichtigkeit war durchaus zufriedenstellend.

Ausführung der Versuche.

Die Ausführung der Versuche geschah wie bei A. SIEVERTS¹⁾ angegeben. Das mit dem Metall beschickte Reaktionsgefäß wurde evakuiert und mittels Stickstoff das Volumen des Reaktionsraumes für verschiedene Temperaturen gemessen. Dann erst wurde in das Gefäß Wasserstoff eingelassen, wobei der Mehrverbrauch an Wasserstoff gegenüber dem Stickstoff der vom Metall aufgenommenen Wasserstoffmenge entspricht. Zum Schluß einer jeden Versuchsreihe wurde der Wasserstoff bei erhöhter Temperatur im Vakuum ausgetrieben, in einer Bürette aufgefangen und gemessen, wodurch eine Kontrolle über etwaige Gasverluste und Undichtigkeiten der Apparatur gewährleistet wurde.

Da es sich bei den folgenden Versuchen in erster Linie darum handelte, einen Vergleich mit der Arbeit von A. GUTBIER, H. GEBHARDT und B. OTTENSTEIN²⁾ zu gewinnen, mußten auch bei der Darstellung des Materials dieselben Bedingungen wie dort eingehalten werden. Denn es ist eine noch nicht widerlegte Tatsache, daß die Adsorptionsfähigkeit des Palladiums, wenn auch vielleicht nicht gerade eine Funktion der Oberfläche, so doch je nach Art und Darstellung eine verschiedene ist. Man bediente sich infolgedessen des Verfahrens von A. GUTBIER.³⁾

Versuche: Die bei Beginn eines jeden Versuches eingewogene Metallmenge wurde zunächst bei etwa 140° C mehrere Male mit Wasserstoff vorbehandelt, um Oxydsauerstoff zu entfernen. Nach erfolgtem Abpumpen des Wasserstoffes und des gebildeten Wassers bei etwa 150° wurde mit der Bestimmung der Wasserstoffaufnahme begonnen. Eine größere Anzahl von Versuchen ergab gute Übereinstimmung. Die Einstellung des Gleichgewichtes geschah bei tieferen Temperaturen fast momentan, bei den Temperaturen über 100° brauchte sie längere Zeit. Bei 140° erfolgte plötzliche Gasabgabe. Ließ man über Nacht das Metall im Wasserstoff abkühlen, so zeigten am nächsten Morgen die Werte mit den vorher erhaltenen sehr gute Übereinstimmung, ein Beweis dafür, daß das Metall keine größeren

¹⁾ A. SIEVERTS, l. c.

²⁾ A. GUTBIER, H. GEBHARDT u. B. OTTENSTEIN, l. c.

³⁾ A. GUTBIER, l. c.

Gasmengen aufgenommen hatte, nachdem es sehr lange mit dem Gas in Berührung gewesen war.

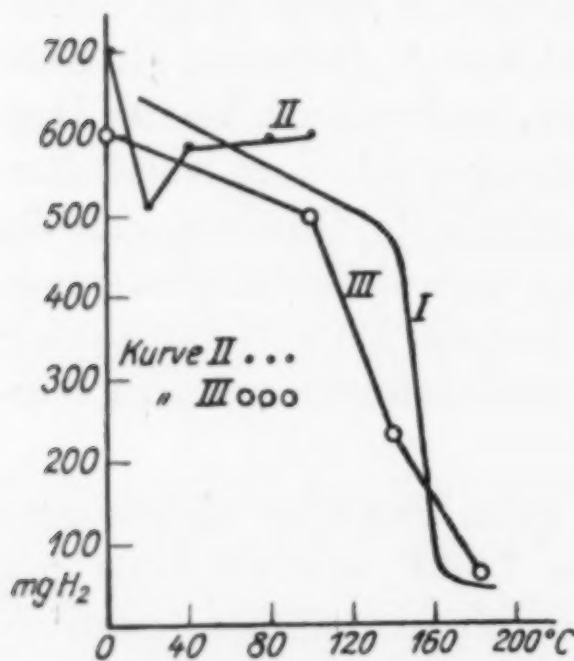
Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Ergebnisse wurden die Werte auf 100 g Palladium im mg Wasserstoff umgerechnet (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Temperatur in °C	mg H ₂	Temperatur in °C	mg H ₂
18	643	150	295
21	627	160	103
130	500	164	64
142	456	170	57
146	428	180	51
148	341	190	41

In Fig. 2 stellt Kurve I das Ergebnis der Tabelle 1 dar. Ferner sind in die Figur eingezeichnet die von A. GUTBIER (Kurve II) und

die von A. SIEVERTS (Kurve III) früher erhaltenen Adsorptionswerte. Was die von HOITSEMA und ROOZEBOOM¹⁾ durchgeführten Messungen anbetrifft, so sind diese in der von A. SIEVERTS zitierten Arbeit²⁾ im gleichen Maßsystem graphisch aufgezeichnet, so daß auf diese Stelle verwiesen werden kann.

Fig. 2. Isobare Pd-H₂.

Das Ergebnis vorliegender Arbeit deckt sich hinsichtlich des Kurvenverlaufes mit den Messungen von A. SIEVERTS³⁾, HOITSEMA und ROOZEBOOM. Es folgert daraus, daß auch dem nach dem Verfahren von A. GUTBIER

dargestellten Palladiumschwarz dieselben Eigenschaften zukommen, wie anders dargestellten Präparaten. Der abweichende Verlauf der Kurve von A. GUTBIER ist demnach nur auf Versuchsfehler zurückzuführen, wie eingangs schon ausführlich erörtert worden ist.

Über die Bedingungen, die die Aufnahmefähigkeit des Schwarzes für Wasserstoff bestimmen, soll später im Zusammenhang mit den folgenden Versuchen gesprochen werden.

¹⁾ HOITSEMA u. ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. 17 (1895), 1.

²⁾ A. SIEVERTS, Z. phys. Chem. 88 (1914), 123.

³⁾ A. SIEVERTS, HOITSEMA u. ROOZEBOOM, l. c.

Bestimmung der Wasserstoffaufnahme bei verschiedenen Drucken.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß in den evakuierten Adsorptionsraum bei geöffnetem Manometerhahn *M* nach und nach aus der Bürette kleine Gasmengen zugegeben wurden und die jeweilige Druckeinstellung abgelesen wurde.

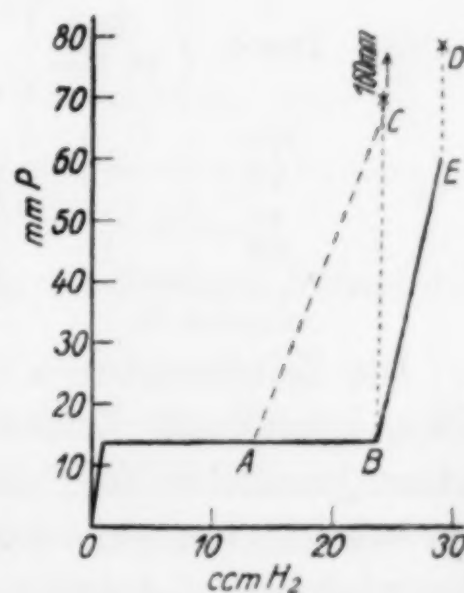
Durch einen entsprechenden Leerversuch mit Stickstoff war die Apparatur vorher geeicht worden.

Versuch 1: Bei einer Einwage von 0,4629 g Pd wurde die Gasaufnahme bei verschiedenen Drucken bestimmt unter Abwarten der endgültigen Gleichgewichtseinstellung. Gelegentlich dieses Versuches wurde der zeitliche Verlauf der Gasaufnahme graphisch verfolgt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß das Metall natürlich vor jedem Versuche mit Wasserstoff vorbehandelt und von diesem durch Abpumpen bei erhöhter Temperatur wieder befreit worden war.

In der Tabelle ist in der Reihenfolge von links nach rechts die Zeit in Minuten, die Versuchstemperatur und die adsorbierte Gasmenge (reduziertes Vol.) angegeben. Am Schluß einer jeden Tabelle ist bei der Beendigung des Versuches durch Abpumpen der gesamten Gasmenge eingetretene Gasverlust gegenüber dem „Anfangsvolumen“ angegeben.

Tabelle 2.
Einwage 0,4629 g Pd.

Zeit in Minuten	Temp. in °C	Druck in mm Hg	Adsorbiert in cm ³
10	23	12	0,78
20		14	0,93
50		14	2,84
160		14	11,01
210	22,8	14,5	15,71
Nächster Morgen	22,8	14	23,67
		60	28,61



Die Werte der Tabelle 2 sind in Fig. 3 graphisch dargestellt (stark ausgezogen).

Fig. 3. Isotherme Pd-H₂.

Die Punkte *C* und *D* bezeichnen die nach erneuter Gaszugabe zunächst eingestellten Drucke. Beim Abpumpen des Gases stellte sich heraus, daß nach einmaligem Pumpen sich wieder ein Druck von 14 mm eingestellt hatte. Bei weiterem Abpumpen stellte sich dann ein Druck von 5 mm ein. Das Quarzrohr wurde daraufhin

mehrere Sekunden auf etwa 200° erhitzt, wobei Gas abgegeben wurde und sich ein höherer Druck (etwa 250 mm) ergeben mußte. Nach dem Abkühlen stellte sich der Druck wieder konstant bei 13 mm ein. Dieser Vorgang konnte mehrmals wiederholt werden. In den Versuchen 2 und 3 soll dieser Vorgang näher untersucht werden.

Zeitlicher Verlauf der Gasaufnahme.

Bei Betrachtung der Tabelle 2 und der dazu gehörigen Fig. 3 fällt auf, daß sich zu Beginn des Versuches der Gleichgewichtsdruck von 14 mm verhältnismäßig schnell einstellt. Je mehr man sich aber dem charakteristischen Wende- oder Knickpunkt der Kurve nähert, um so längere Zeit nimmt die Einstellung des Gleichgewichtes für sich in Anspruch. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, stieg nach einer Gaszugabe von 7 cm³ bei Punkt A der Druck plötzlich auf 160 mm, um von diesem Punkte an langsam bis auf 14 mm zu sinken. Bei erneut erfolgter Gaszugabe von 4,92 cm³ stieg der Druck zunächst auf 80 mm, um dann bis 60 mm zu sinken. Den zeitlichen Verlauf der jeweiligen Druckeinstellung bis zur Konstanz zeigt Tabelle 3 und Fig. 4.

Tabelle 3.
Zeitlicher Verlauf.

a				b	
Druck	Zeit in Min.	Druck	Zeit	Druck	Zeit in Min.
160	0	28	30	120	0
70	3	22	50	80	10
44	9	21	60	73	20
33	17	20	100	68	31
—	—	19	130	60	51

Die Zeitdruckkurve (Fig. 4) besteht aus 2 Teilen, einem vertikalen, schnell zur Zeitachse hinfallenden und einem der Zeitachse nahezu parallelen Teil. Nach der Gaszugabe sinkt der Druck zuerst sehr schnell, um sich dann nur noch langsam zu ändern, d. h. das Gas wird zunächst äußerst heftig, dann aber immer langsamer vom Metall aufgenommen, bis schließlich der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dies gilt vornehmlich für die Kurve a, die dem horizontalen Teile der Isotherme (Fig. 3) entspricht. Für die Kurve b, entsprechend dem vertikalen Ast der Isotherme, liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch nicht so ausgesprochen wie bei a.

Untersucht man den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe, so erhält man ein durchaus ähnliches Ergebnis, wie ein zu diesem Zweck

angestellter Versuch lehrt. Palladiumschwarz war bei 286 mm Druck mit Wasserstoff beladen worden. An das in sich abgeschlossene System wurde kurze Zeit Vakuum angesetzt. Nach dem Schließen

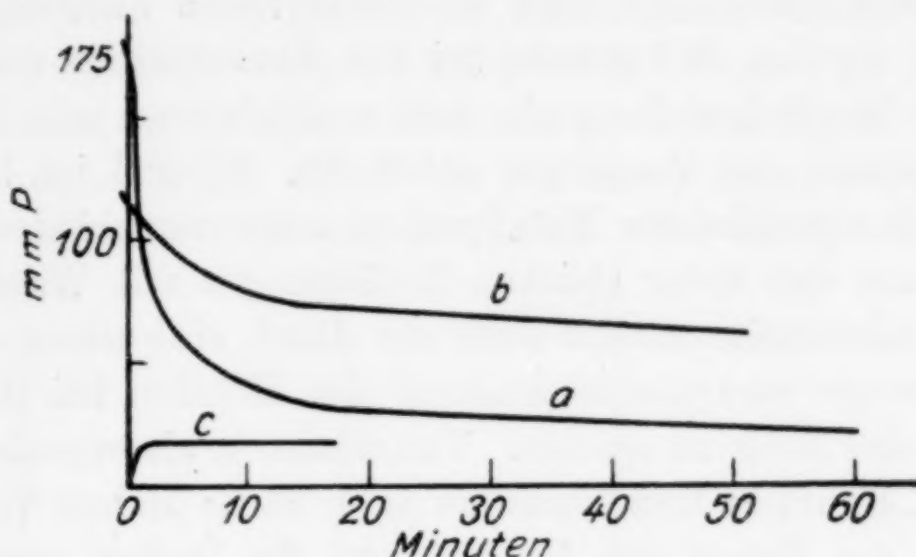


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf.

des Hahnes zur Pumpe — für den in diesem Augenblick herrschenden Druck von 8 mm wurde die Zeit gleich Null angesetzt — wurde die Druckänderung zeitlich verfolgt (Tabelle 4).

Tabelle 4.
Zeitlicher Verlauf.

Zeit (Min.)	Druck	Zeit	Druck
0	8	5	17
1	15	6	17
2	16	11	17,2
4	16,5	16	17,5

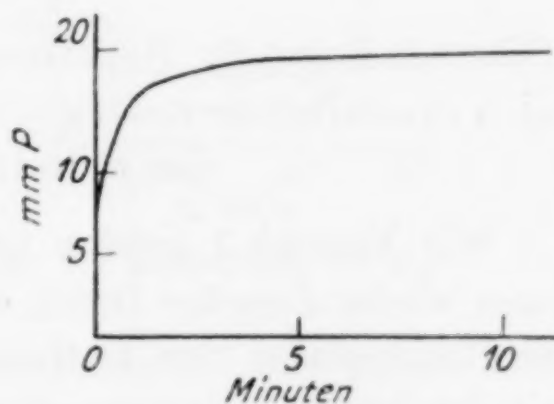


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Gasabgabe.

Den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe veranschaulicht Fig. 5.

Bei genauerer Messung würde der vertikale Kurventeil erheblich länger sein, denn die Gasabgabe beginnt bereits beim Ansetzen des Vakuums, d. h. beim Evakuieren wird nicht nur zunächst das im Absorptionsraum frei vorhandene Gas entfernt, sondern es wird auch vom Metall sofort Gas abgegeben, welches natürlich bei obigem Versuche verschwinden muß, da ja mit der Messung erst nach Abstellen des Vakuums begonnen wurde. Dieser Fehler ändert offensichtlich jedoch nichts an der charakteristischen Gestalt der Zeitdruckkurve, denn es wurde bei diesem Versuche weniger Wert gelegt auf absolute Genauigkeit, als auf die Absicht, ein Bild vom Verlauf der Gasabgabe zu erhalten. Beim Vergleich der Zeitkurve

für Gasaufnahme und -abgabe — zu diesem Zwecke wurde letztere unter c in Fig. 4 eingetragen — ersieht man deutlich, daß sich bei Gasabgabe das Gleichgewicht erheblich schneller einstellt als bei der Aufnahme des Gases. Es muß an dieser Stelle überhaupt darauf hingewiesen werden, daß gerade bei der Gasaufnahme der zeitliche Verlauf der Druckeinstellung ein sehr verschiedener sein kann, was die Gesamtdauer des Vorganges anbetrifft. Einmal ist beobachtet worden, daß verschiedene Metallproben auch verschiedener Zeiten bedurften, um sich unter gleichen Bedingungen mit Wasserstoff zu sättigen. Andererseits scheint auch der durch eine schon aufgenommene Gasmenge verursachte Zustand des Metalles bei der Druckeinstellung eine Rolle zu spielen. Tastet man gewissermaßen die Isotherme (Fig. 3) ab, so findet man an jeder Stelle andere Verhältnisse hinsichtlich der Dauer der Einstellung. Zu Beginn geschieht die Druckeinstellung fast momentan, nimmt längs der Horizontalen bis zum Knickpunkt ständig an Dauer zu, um nachher auf der Vertikalen wieder schneller zu verlaufen. Es wird weiter unten auf die hier geschilderten Ergebnisse noch näher einzugehen sein.

Versuch 2 und 3: Bestimmung der Wasserstoffaufnahme bei verschiedenen Drucken nebst anschließendem Abbau des erhaltenen Produktes.

Wie Versuch 1 gelehrt hatte, stellte sich beim Abpumpen des Gases wieder derselbe Druck ein, der schon bei der Gaszugabe längs der Horizontalen der Isotherme geherrscht hatte. Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, wurde folgender Versuch angestellt:

Es wurde in das Schiffchen 0,8220 g Palladiumschwarz eingewogen, die Apparatur evakuiert, auf 200° erhitzt und abgepumpt, weil sich beim Erhitzen ein Druck von 20 mm eingestellt hatte. Es wurde jedoch in der Fangbürette kein Gas aufgefangen, was beweist, daß das vom Metall abgegebene Gas Wasser gewesen sein muß. Dann wurden bei derselben Temperatur $23,9 \text{ cm}^3$ Wasserstoff ($20,5^{\circ}$ 748 mm) zugegeben und $23,5 \text{ cm}^3$ ($20,5^{\circ}$ 748 mm) wieder abgepumpt. Der Gasverlust von nur $0,4 \text{ cm}^3$ ist verbraucht zur Bildung von Wasser aus dem Oxydsauerstoff des Präparates. Dieses so vorbehandelte Material wurde zunächst genau wie bei Versuch 2 mit Wasserstoff behandelt. Im Anschluß daran wurde mit Hilfe der Töplerpumpe das Gas wieder abgepumpt. Nach jedesmaligem Pumpen wurde nach erfolgter Einstellung der Druck in der Apparatur abgelesen

und die jeweils abgepumpte Gasmenge gemessen. Auf diese Weise erhielt man eine neue Isotherme (Fig. 6).

Die erhaltenen Werte sind in Fig. 6 zu einer Kurve zusammengestellt und zwar sind die durch Gasaufnahme erhaltenen Werte mit Sternen, die durch Abbau erhaltenen mit Kreisen gekennzeichnet. Der Kurvenverlauf ist zunächst derselbe wie bei Fig. 3 (Versuch 1). Beim Abpumpen liegen die Werte bei den höheren Drucken genau auf dem vertikalen Teile der Isotherme. Der horizontale Kurven-

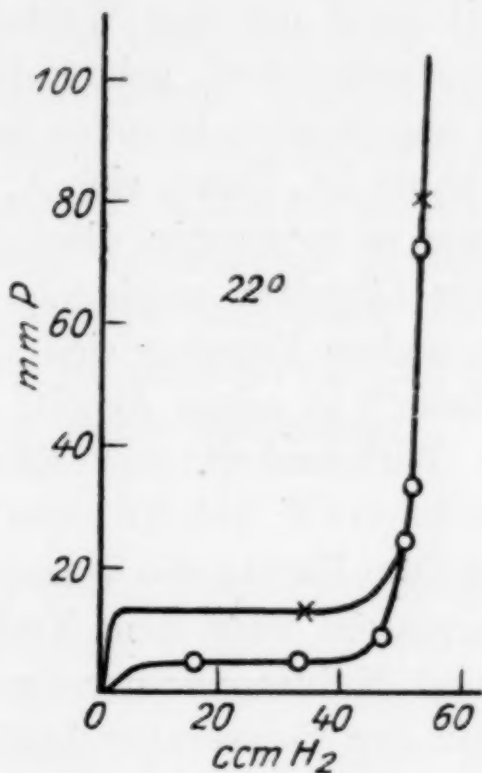


Fig. 6. Isothermen Pd-H₂.

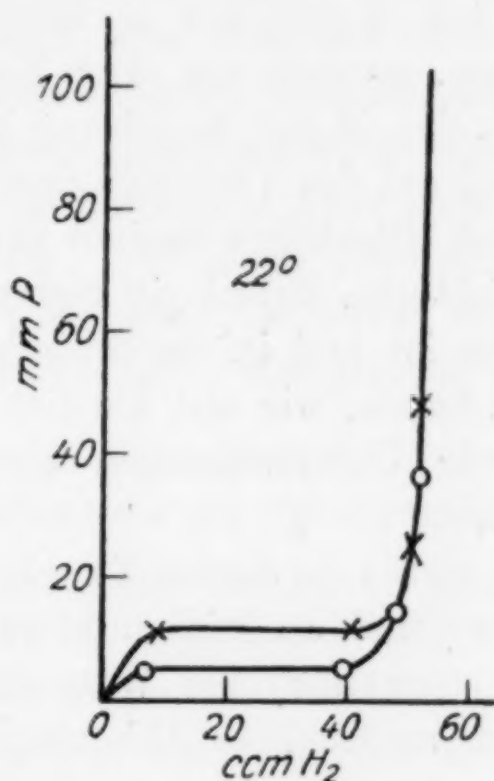


Fig. 7. Isothermen Pd-H₂.

teil ist um 8 mm Druck nach unten verschoben. Das untere Ende bzw. der Anfang der Abbauisotherme liegt bei etwa 4 cm³ Wasserstoff, weil diese Gasmenge nicht mehr durch Abpumpen bei der Versuchstemperatur zu entfernen war. Wegen des eigenartigen Verlaufes dieser Isotherme, die auch in gewissem Gegensatz zu solchen früherer Arbeiten steht, wurde der Versuch noch einmal wiederholt, um darin sicher zu sein, daß es sich hier nicht um ein Zufallsergebnis gehandelt hat, wie es sehr leicht entstehen kann, wenn man beispielsweise nicht die endgültige Druckeinstellung abwartet (Fig. 7).

Die in vorliegender Untersuchung erhaltenen Isothermen nehmen den aus früheren Arbeiten bekannten Verlauf. Das Kurvenbild ist dasselbe, gleichgültig, ob man die Werte durch Gasaufnahme oder durch Gasabgabe bestimmt. Eine Abweichung ergibt sich lediglich auf dem horizontalen Teile der Kurve, wo die durch Abbau erhaltenen Adsorptionswerte sich bei einem etwas geringeren Druck einstellen.

Über die Bedingungen, die die Gasaufnahme bestimmen, soll am Schluß gesprochen werden.

II. Das System Iridium und Wasserstoff.

In ihrer Arbeit: „Das System Iridium-Wasserstoff“ haben A. GUTBIER, B. OTTENSTEIN und L. WEISE¹⁾ an verschiedenen Iridiumpräparaten die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von verschiedenen Temperaturen bei Atmosphärendruck bestimmt und die entsprechenden Isobaren aufgezeichnet. In Anbetracht der Tatsache, daß es sich hier in Wirklichkeit nicht um eine Wasserstoffaufnahme, sondern um eine Kohlenoxydaufnahme²⁾ gehandelt hat, was aus den in der Einleitung bereits angeführten Gründen hervorgeht und auf das Verfahren zurückzuführen ist, dessen sich A. GUTBIER und Mitarbeiter bedient hatten, war es notwendig, diese Arbeit zu berichtigen, zumal sie bisher in der Literatur unwidersprochen geblieben ist und in der Zwischenzeit andere Forscher sich auf sie berufen haben, wie erst kürzlich H. REMY³⁾ in seiner Arbeit: „Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Kontaktsubstanzen“.

Es wurde zu diesem Zwecke an Iridium-Heräus die Wasserstoffaufnahme und an Iridiumschwarz, dargestellt nach dem Verfahren von A. GUTBIER⁴⁾ die Wasserstoff- und Kohlenoxydaufnahme bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Darstellung des Iridiumschwarz.

Es stand ein von der Firma Heräus geliefertes, fein verteiltes graues Iridiumpulver zur Verfügung (Iridium-Heräus), über dessen genauere Herstellungsweise nichts in Erfahrung zu bringen war.

Das Metall wurde mit der dreifachen Menge zerriebenen reinsten Natriumchlorids gemischt und in einem Achatmörser so lange verrieben, bis ein gleichförmig hellgraues Pulver vorlag. Diese Mischung wurde im Porzellanschiffchen im schwer schmelzbaren Glasrohr bei Rotglut im Chlorstrom umgewandelt in Natriumhexachloroirideat. Es wurde auch hierbei, wie es früher bereits beobachtet worden war⁵⁾, eine geringe Menge eines rötlichen Sublimates erhalten, das wegen

¹⁾ A. GUTBIER, B. OTTENSTEIN u. L. WEISE, Ber. 52 (1919), 1366; vgl. auch B. OTTENSTEIN, Diss. Stuttgart 1914.

²⁾ FR. GRAF, Diss. Jena 1926.

³⁾ H. REMY, Z. anorg u. allg. Chem. 157 (1926), 329.

⁴⁾ FR. GRAF, Diss. Jena 1926.

⁵⁾ Vgl. GRAF, Diss. Jena 1926, S. 11.

dieser geringen Menge nicht genau identifiziert werden konnte. Die erhaltene Schmelze von Natriumhexachloroirideat, der noch überschüssiges Natriumchlorid beigemischt war, wurde wiederum im Achatmörser zerkleinert, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, um eine möglichst konzentrierte Lösung zu erhalten, vom nicht Aufgeschlossenen abfiltriert und im Filtrat unter Eiskühlung mit reinstem Ammoniumchlorid das Ammoniumhexachloroirideat ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen dieses Salzes wurde es im Wasserstoffstrom pyrogen zersetzt, wobei ein äußerst feines samtschwarzes Pulver, das Iridiumschwarz, hinterblieb. Das Abkühlen wurde nicht im Kohlendioxyd-, sondern im Wasserstoffstrom vorgenommen, um die Bildung von Kohlenoxyd und dessen Aufnahme durch das Metall zu vermeiden, weil sonst das Material zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme unbrauchbar geworden wäre. Pyrophore Eigenschaften¹⁾ konnten nicht festgestellt werden, wenn man das Metall erst nach völligem Erkalten an die Luft brachte. Lediglich eine geringe Wasserbildung wurde beobachtet.

Bestimmung der Wasserstoffaufnahme an Iridium-Heräus.

In dieser Versuchsreihe gelangte das von der Firma Heräus gelieferte graue Iridiumpulver, das auch A. GUTBIER und B. OTTENSTEIN zu ihren Bestimmungen gedient hatte, zur Verwendung.

Versuch 4: Nach einer Einwage von 1,0539 g Iridium in das Quarzschiffchen wurde die Apparatur evakuiert und bei 350° 0,1 cm³ Gas abgepumpt. Das Material war vorher mit strömendem Wasserstoff behandelt worden, um etwa vorhandenen Oxydsauerstoff zu entfernen. Es wurden nun 17,1 cm³ Wasserstoff zugegeben und dieselbe Gasmenge bei 400° wieder abgepumpt. Demnach war kein Oxydsauerstoff mehr vorhanden. Mit dem so vorbehandelten Material konnte die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme durchgeführt werden.

Tabelle 5.
Barometerstand 763 mm.

Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³	Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³
22	1,09	86	0,90
110	0,77	47	1,06
150	0,65	22	1,15
180	0,69	55	0,89
130	0,76	70	0,99

Verlust + 0,29 cm³.

¹⁾ E. COHEN u. STRENGERS, Z. phys. Chem. 61 (1908), 698.

Das Abpumpen des Gases war bei 600° erfolgt, wobei 0,29 cm³ zuviel gefunden wurden. Das Metall war bei dieser erhöhten Temperatur gesintert, also jedenfalls auch kompakter geworden. Die Einstellung des Gasniveaus mit der Bürette nahm bei Versuch 4 für die verschiedenen Temperaturen sehr lange Zeit in Anspruch, so daß der Versuch im ganzen 2 Tage dauerte; die Ablesung erfolgte erst dann, wenn das Gasniveau etwa 1—2 Stunden konstant geblieben war. — Um die Aufnahmefähigkeit des hoch erhitzten kompakteren Metalles für Wasserstoff zu bestimmen, wurde mit derselben Einwage ein erneuter Versuch unternommen und zwar ließ man in diesem Falle den Wasserstoff bei 460° Ofentemperatur einströmen und bestimmte die Gasaufnahme nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur.

Tabelle 6.

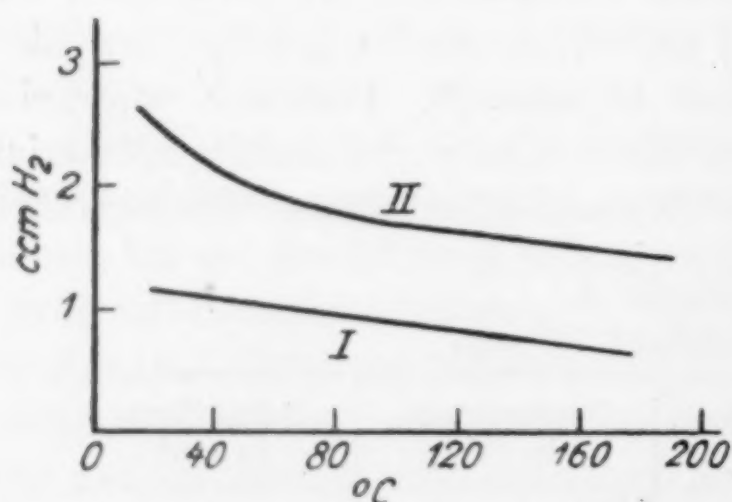
Barometerstand 763 mm.

Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³	Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³
190	0,33	22	0,23
22	0,29	55	0,29
120	0,35	70	0,16
142	0,21	104	0,24

Verlust — 0,14 cm³.

Das Ergebnis von Versuch 4 ist in Fig. 8, Kurve I graphisch dargestellt.

Man ersieht aus dem Kurvenbild, daß mit steigender Temperatur die Gasaufnahme geringer wird, und zwar ist die Gasaufnahme

Fig. 8. Isobare Ir-H₂.

bzw. -abgabe proportional der Temperatur, da die Isobare geradlinig verläuft. Die Abweichung einiger Werte von der Geraden ist in Wirklichkeit nur gering, wenn man die geringen Gasmengen in Betracht zieht, die vom Metall gelöst worden sind und wenn man sich vergegenwärtigt, daß beispielsweise bei einer Gesamtgasfüllung

von 50 cm³, mit der annähernd bei allen Versuchen gearbeitet worden ist, ein Versuchsfehler von 0,1 cm³ einem Fehler von 0,2% gleichzusetzen ist. Es ist daher auch davon abgesehen worden, Adsorptions-

koeffizienten zu berechnen, wie es A. GUTBIER und Mitarbeiter bisher getan haben, weil dadurch der Versuchsfehler um ein Vielfaches, teilweise sogar um das Hundertfache und mehr vergrößert wird. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß bei der Arbeitsmethode A. GUTBIER's und Mitarbeitern die Fehlergrenze eine bedeutend höhere ist, als bei dem hier gebrauchten Verfahren, kann man verstehen, daß die von A. GUTBIER erhaltenen Kurven einen sehr ungleichmäßigen Verlauf nehmen müssen.¹⁾

Die in Versuch 4 erhaltenen Werte für das geglühte Iridium sind wesentlich niedriger als für das ungeglühte Produkt. Sie betragen teilweise nur $\frac{1}{4}$ der ursprünglich erhaltenen Werte; durch hohes Erhitzen ist das Aufnahmevermögen des Metalles für Wasserstoff geringer geworden.

Versuch 5: Im Anschluß an diesen Versuch wurde mit einer größeren Einwage von 4,0975 g Iridium nochmals die Wasserstoffaufnahme bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 umgerechnet auf 1 g Iridium eingetragen.

Tabelle 7.

Temp. in °C	Ads. in cm ³	Temp. in °C	Ads. in cm ³	Temp. in °C	Ads. in cm ³
16	0,65	57	0,494	118	0,487
17	0,59	65	0,489	128	0,406
19	0,51	66	0,487	141	0,399
20	0,57	67	0,455	157	0,378
33	0,45	68	0,497	159	0,424
38	0,52	70	0,438	161	0,352
39	0,455	80	0,489	162	0,367
46	0,489	97	0,475	188	0,311
48	0,469	112	0,467	189	0,354
50	0,482	113	0,440	190	0,330

Nach Beendigung dieser Versuchsreihe wurde das Gas zunächst bei Zimmertemperatur = 18,6° abgepumpt. Hierbei wurde vom Metall fast kein Gas abgegeben. Auch nachdem die Apparatur hierauf 48 Stunden lang evakuiert gestanden hatte, war noch kein Gas weiter abgegeben worden. Erst beim Anheizen auf 50° setzte erneute Gasabgabe ein. Die bei gewöhnlicher Temperatur abgepumpte Gasmenge entspricht ungefähr dem bei dieser Temperatur im Adsorptionsraum „frei“ vorhandenen Gasvolumen. Der Rest, also die vom Metall aufgenommene Gasmenge wurde erst beim Erhitzen abgegeben. Wir sehen also, daß das Iridium den Wasserstoff

¹⁾ Ber. 52 (1919), 1366.

bedeutend fester „bindet“, als dies beim Palladium der Fall gewesen war, wo man bei gewöhnlicher Temperatur fast die gesamte Gasmenge abpumpen konnte, bis auf einen kleinen Rest, der der Größenordnung nach der vom Iridium aufgenommenen entspricht.

Das Ergebnis von Versuch 5 ist in Fig. 8, Kurve II, bezogen auf 4,097 g Ir graphisch dargestellt. Der Kurvenverlauf ist annähernd derselbe wie bei Versuch 4, fast geradlinig mit erhöhter Temperatur fallend. Bei einem Vergleich des Versuches 4 mit Versuch 5 macht man jedoch die merkwürdige Feststellung, daß im letzteren Falle, wo die vierfache Metallmenge zur Anwendung kam, unverhältnismäßig wenig Wasserstoff aufgenommen worden ist, ungefähr das Doppelte, obwohl man das Vierfache hätte annehmen müssen. Das Iridium-Heräus ist nun zweifellos ein Material von sehr ungleichmäßiger Teilchengröße, wie man unter einem guten Mikroskop feststellen kann. Man sieht teilweise Stückchen von deutlich kristalliner Struktur neben feinen schwarzen Punkten. Wie aus den Versuchen hervorgeht und wie bereits B. OTTENSTEIN¹⁾ nachgewiesen hat, ist die Gasaufnahme überhaupt — man darf nicht außer acht lassen, daß es sich bei der eben zitierten Arbeit nicht um eine Wasserstoff-, sondern um eine Kohlenoxydadsorption handelt — abhängig von der Größe der Oberfläche. Die Verschiedenheit der Präparate ist zurückzuführen auf die Lagerung der Atome zueinander. FR. GRAF²⁾ hat die Gitterkonstanten des hier verwendeten Iridiums und des sogenannten „fein verteilten Iridiums“³⁾ bestimmt, dem Produkt, das beim Aufschluß des Iridium-Heräus mit Kochsalz zu Natriumhexachloroirideat im Rückstand hinterbleibt und als das spezifisch leichtere vom Gesamtrückstand, der außerdem noch aus Iridium in der ursprünglich feinkörnigen Form besteht, getrennt werden kann. Die Messungen von FR. GRAF haben den Nachweis erbracht, daß im Gegensatz zum Iridium-Heräus bei „fein verteiltem Iridium“ durch Cu-K-Strahlen keine Interferenzlinien gefunden werden können, so daß man wohl eine vollkommen ungeordnete Lagerung der Atome annehmen kann. Wenn auch dieses „fein verteilte Iridium“ erst aus dem Aufschlußrückstand, der selbst in zwei spezifisch verschieden schweren Formen vorliegt, isoliert worden ist, so schließt dieser Umstand nicht aus, daß diese verschiedenen Formen schon im Ausgangsmaterial vorgebildet sind. Mit einer solchen An-

¹⁾ B. OTTENSTEIN, Diss. Erlangen 1914.

²⁾ FR. GRAF, l. c.

³⁾ B. OTTENSTEIN, Diss. Erlangen 1914; vgl. auch Ber. 52 (1919), 1366.

nahme ließen sich die hier gefundenen Abweichungen erklären. Es ist eine schon lange bekannte Tatsache¹⁾, daß Präparate ein und derselben Darstellungsart, ja sogar verschiedene Proben eines Präparates abweichende Adsorptionswerte ergeben können, was darauf zurückzuführen ist, daß die Teilchengröße eben nicht gleichförmig ist trotz peinlichster Einhaltung der Versuchsbedingungen.

Iridiumschwarz und Wasserstoff.

Das nach dem Verfahren von A. GUTBIER dargestellte Iridiumschwarz (S. 316) wurde zunächst erschöpfend mit Wasser ausgewaschen, um von der Darstellung noch anhaftendes Ammoniumchlorid zu entfernen. Nachdem das Material daraufhin im Trockenschrank bei 105° vorgetrocknet war, ließ man es in der Apparatur 2 Tage im Vakuum stehen, erhitzte dann auf 350°, wobei 0,5 cm³ Gas abgegeben wurden. Eine höhere Temperatur als 350° sollte nicht angewandt werden, weil dies die Darstellungstemperatur gewesen war und weil oberhalb dieser das Material kompakter geworden wäre, so daß man ihm die Bezeichnung „Schwarz“ nicht mehr hätte zukommen lassen können. Nach dem Abkühlen ließ man eine gemessene Wasserstoffmenge in den evakuierten Adsorptionsraum eintreten. Das Metall blähte sich sofort auf und verspritzte teilweise sogar unter heftiger Wasserbildung aus dem Schiffchen. Bei erneuter Gaszugabe bildete sich Wasser erst beim Erwärmen (Einwage 0,4461 g). Bei einer Gesamtgaszugabe von 25 cm³ Wasserstoff wurden nach dem Abpumpen nur 19,5 cm³ wieder erhalten. Der Rest ist demnach zur Reduktion verbraucht. Es macht sich auch beim Schwarz unliebsam bemerkbar, daß der Wasserstoff erst bei Rotglut restlos zu entfernen ist. Will man aber die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff an Iridiumschwarz mit der gegebenen Apparatur bestimmen, so muß man diese Fehlerquelle in Kauf nehmen, denn man darf vor der Bestimmung das Material nicht höher als auf 350° erhitzen. Die am Ende eines jeden Versuches ausgeführte Gaskontrolle ist jedoch ein Mittel, diesen Fehler auszugleichen.

Eine derartig heftige, beinahe explosionsartige Wasserbildung beim Hinzutreten von Wasserstoff zu dem im Vakuum befindlichen Metall, wie sie hier sofort bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, ist bei den anderen Platinmetallen bisher meines Wissens nie beobachtet worden. Es muß dem Iridiumschwarz jedenfalls die Fähig-

¹⁾ A. SIEVERTS, l. c. und A. MILLER, l. c.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 184.

keit zukommen, den Wasserstoff bei der Berührung sogleich zu aktivieren, so daß ein schnelles Reagieren mit dem Oxydsauerstoff möglich wird. Es dürfte wohl durch diese hier geschilderte Erscheinung und durch die Tatsache, daß Iridiumschwarz schon bei Z.-T. die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ energisch katalysiert, die Ansicht widerlegt sein, die B. OTTENSTEIN in ihrer Dissertation vertritt, daß nämlich bei Reduktionskatalysen das Palladium nicht durch Iridium ersetzt werden könne, weil letzterem eine bedeutend geringere Adsorptionsfähigkeit zukomme.

Versuch 6: Nachdem auf die eben beschriebene Weise das Verhalten von Iridiumschwarz zu Wasserstoff festgestellt war, wurde eine neue Einwage = 0,5747 g desselben Präparates gemacht. Nach dem Evakuieren bei 350° wurde wiederum bei gewöhnlicher Temperatur diesmal Wasserstoff in sehr kleinen Portionen zugegeben. Die Heftigkeit der Reduktion wurde dadurch herabgemindert, so daß wenigstens das Material nicht aus dem Schiffchen verspritzte. Im Anschluß daran wurde das Material 2 Stunden in Wasserstoff auf 350° erhitzt und dann durch Abpumpen bei derselben Temperatur zur Bestimmung der Gasaufnahme vorbereitet.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 350° wurden 0,2 cm³ Gas abgegeben.

Zugegebene Gasmenge (H ₂)	36,9 cm ³ (17° 751 mm)
Abgepumpt	26,2 cm ³ (18° 751 mm)
Verlust.	9,66 cm ³ (Red.-Vol.)
Sauerstoffgehalt.	1,04 %

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 8, bezogen auf 1 g Iridium, eingetragen.

Tabelle 8.

Temp. in °C	Ads. in cm ³	Temp. in °C	Ads. in cm ³	Temp. in °C	Ads. in cm ³
17	5,892	64	4,960	142	3,887
18	5,645	72	4,784	157	3,904
19	5,532	76	4,590	185	3,254
20	5,610	85	4,602	190	3,588
40	4,819	106	4,467	117	4,502
43	4,854	55	4,810	120	4,309

Verlust — 0,02 cm³.

Nach dem Abpumpen bei 600° war das Material gesintert und hatte eine graue Farbe angenommen. Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß bei der Umrechnung als eingewogene Metallmenge nicht

die ursprüngliche angenommen ist, sondern die aus den Reduktionswerten errechnete Menge. Bei diesen durch Umrechnung erhaltenen Werten muß man berücksichtigen, daß der infolge des kleinen Effektes an sich schon große Fehler um das Doppelte multipliziert worden ist. Was das Kurvenbild anbetrifft, so ist eine Ähnlichkeit mit dem beim Iridium-Heräus erhaltenen nicht zu verkennen (Fig. 9).

Bei weiteren Versuchen mit anderen Proben desselben Materials wurden ungefähr dieselben Kurvenbilder erhalten. Die Okklusionswerte waren für alle untersuchten Temperaturen außer den niedrigen, bei denen sich Unterschiede bis zu einigen Prozenten ergaben, nahezu übereinstimmend. Wenn auch ein Versuchsfehler bei den geringfügigen Gas-

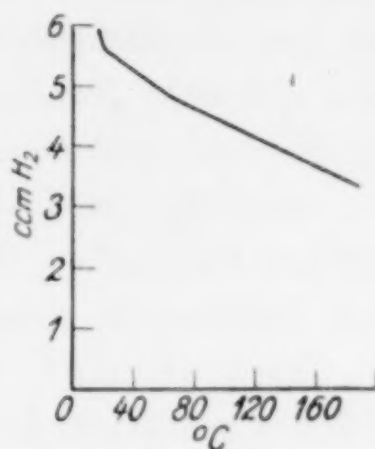


Fig. 9. Isobare Ir-H₂.

mengen stark ins Gewicht fällt und die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß trotz sorgfältiger Bestimmung ein Gleichgewicht nicht erreicht wird, so muß dennoch angenommen werden, daß die Abweichungen durch die verschiedene Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Metallproben begründet sind.

Fassen wir die hier erhaltenen Ergebnisse zusammen, so müssen wir folgendes feststellen: Sowohl das kompakte graue Iridiumpulver (Iridium-Heräus) als auch das samtschwarze Iridiumschwarz sind befähigt, bestimmte Wasserstoffmengen aufzunehmen. Die Abhängigkeit der Gasaufnahme von der Temperatur ist bei allen untersuchten Proben nahezu gleich. Die Isobare fällt annähernd geradlinig mit steigender Temperatur. Nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur, die jedoch nicht über 350° liegen darf, wird das Metall unter sonst gleichen Versuchsbedingungen befähigt, bei tieferen Temperaturen größere Gasmengen aufzunehmen, als vorher. Die Gasaufnahme ist weiterhin abhängig von der Teilchengröße, somit also von der Oberfläche des Metalles. Über die Art der Gasaufnahme läßt sich aus den Versuchen sehr schwer etwas Genaues aussagen. Der Umstand, daß die Sorption wenigstens teilweise mit der Größe der Oberfläche variiert, spricht für eine Adsorption. Wie allerdings die feste Bindung des Wasserstoffes, die sich beim Abpumpen oder beim Austreiben bei erhöhter Temperatur bemerkbar macht, mit einer solchen Annahme zu vereinbaren ist, läßt sich auf Grund des in dieser Arbeit gesammelten Materials nicht entscheiden.

Im übrigen ist darauf hinzuweisen, daß man mit der hier an-

gewandten, jetzt wohl allgemein gebräuchlichen Methode zur Bestimmung der Adsorption von Gasen an Metallen kaum die strittigen Probleme wird restlos lösen können, solange nicht die Möglichkeit ausgeschlossen ist, daß Quecksilberdampf in die Apparatur eindringt, da Quecksilber ein heftig wirkendes Katalysatorgift ist. Man muß infolgedessen stets damit rechnen, daß der Quecksilberdampf bei den hierher gehörenden Erscheinungen eine gewisse Rolle spielt und vielleicht gerade wichtige Argumente verdeckt. Außerdem birgt die Methode auf Grund ihrer Kompliziertheit mehr Fehlerquellen als ein möglichst einfaches System. Es wäre daher zu überlegen, ein solches System zu finden, bei dem die Benutzung von Quecksilber von vornherein ausgeschlossen wird. Erfolgversprechend erscheint in dieser Hinsicht das Arbeiten mit einem Glasfadenmanometer, welches gestattet, in einem völlig abgeschlossenen System von stets gleichem Volumen zu arbeiten. Man würde dann die Abhängigkeit der Gasaufnahme von Druck und Temperatur bestimmen, also eine Isochore erhalten, auf die man die entsprechenden Gesetze unter Umständen in Anwendung bringen kann.

Iridiumschwarz und Kohlenoxyd.

Zweck dieser Versuche war, die Unstimmigkeiten aufzuklären, die sich bei den entsprechenden Versuchen von A. GUTBIER, B. OTTENSTEIN und L. WEISE¹⁾ und FR. GRAF²⁾ ergeben hatten. Außerdem sollte geprüft werden, ob beide Versuchsmethoden zu denselben Ergebnissen führen würden. Es sei jetzt schon vorweggenommen, daß die von beiden Forschern mit der Methode von A. GUTBIER erhaltenen Adsorptionswerte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden konnten. Das Kohlenoxyd wurde entwickelt aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure. Das Gas wurde über Wasser in einem Glasgasometer aufgefangen, nachdem es zuvor eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung durchperlt hatte. Das Gasometer wurde in die vorn beschriebene Apparatur an Stelle des Wasserstoffentwicklers eingeschaltet, so, daß das Kohlenoxyd denselben Reinigungs- und Trocknungsweg zurückzulegen hatte, wie vorher der Wasserstoff. Die Entfernung des Sauerstoffes wurde bei allen Versuchen mit Iridium mittels alkalischer Pyrogallollösung vorgenommen. Eine Analyse des Gases ergab 99% Kohlenoxyd und 1% Stickstoff.

¹⁾ A. GUTBIER, B. OTTENSTEIN u. L. WEISE, l. c.

²⁾ FR. GRAF, l. c.

Die Versuche wurden genau so angestellt, wie bei den entsprechenden mit Wasserstoff beschrieben ist.

Versuch 7:

Tabelle 9.

Einwage 0,1214 g Ir. Barometerstand 745.

Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³	Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³
72	0,45	190	0,76
21	0,55	123	0,91
25	0,47	19	0,81
160	0,60	110	0,82
165	0,78	95	0,90
—	—	103	0,76

Verlust — 0,01 cm³.

Versuch 8:

Tabelle 10.

Einwage 0,5374 g Ir. Barometerstand 750.

Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³	Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³
28	3,70	150	4,42
76	4,29	204	4,02
102	4,70	156	4,34
190	4,29	109	4,44
156	4,39	72	4,53
26	4,90	44	4,46
67	4,64	22	4,80
105	4,50	23	5,05

Verlust — 0,04 cm³.

Die Werte dieser beiden Tabellen sind in Fig. 10 graphisch dargestellt.

Der Kurvenverlauf ist wie bei den Versuchen mit Wasserstoff annähernd geradlinig. Mit erhöhter Temperatur läßt die Gasaufnahme etwas nach. Es ist auch bei den Versuchen mit Kohlenoxyd zu beobachten, daß das Material bei den tieferen untersuchten Temperaturen mehr Gas aufnimmt, wenn es zuvor im Gas längere Zeit

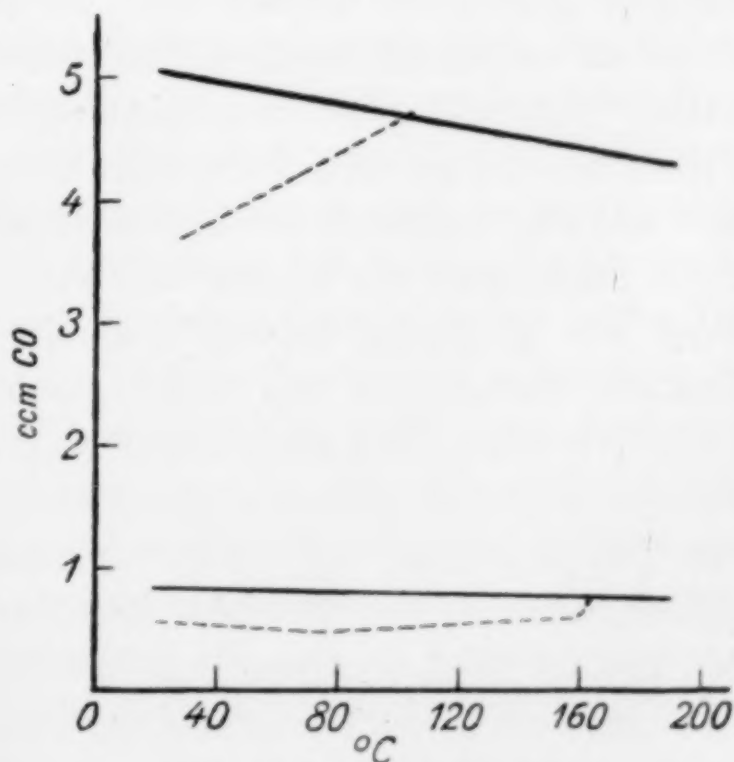


Fig 10. Isobaren Ir-CO.

auf höhere Temperatur gebracht worden war. Man könnte annehmen, daß durch dieses länger andauernde Erhitzen in der Gasatmosphäre auf eine Temperatur, die noch keine Änderung des Materials hinsichtlich seiner Oberflächenbeschaffenheit hervorruft, der Molekülverband gelockert wird, wodurch dann die erhöhte Gasaufnahme bedingt wird.

Trägt man die Werte in das Schaubild in der beim Versuch erhaltenen Reihenfolge ein (die Werte sind in den Tabellen chronologisch geordnet), so nimmt Kurve I zunächst den gestrichelt gezeichneten Verlauf und setzt sich dann bis 190° in der ausgezogenen Kurve fort. Nach dem Erhitzen liegen die Werte alle auf der ausgezogenen Kurve. Was Kurve II anbetrifft, so liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier werden nach dem Erhitzen größere Gas-mengen aufgenommen. Wenn auch bei letzterer infolge der Kleinheit des Effektes ein geringer Fehler schon erhebliche Abweichungen vom wirklichen Kurvenverlauf hervorrufen muß, so ersieht man doch, daß der Verlauf ein ziemlich geradliniger, wie er auch bei Kurve I ist. Die Werte der Kurve II entsprechen in der Größenordnung den von B. OTTENSTEIN erhaltenen. Würden von den hier erhaltenen Werten Adsorptionskoeffizienten errechnet, dann würde Kurve II Maxima und Minima durchlaufen und einen ungleichmäßigen Verlauf nehmen, wie die von B. OTTENSTEIN gezeichneten Kurvenbilder, ganz abgesehen davon, daß dort wie auch bei FR. GRAF für jede einzelne Bestimmung eine neue Metallmenge eingewogen und daß außerdem mit erheblich voneinander abweichenden Gewichtsmengen gearbeitet worden ist. Letzterer Umstand bedeutet eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle, da ja Proben ein und derselben Darstellungsart verschiedene Werte ergeben, wie in dieser Arbeit bereits bei den Versuchen mit Wasserstoff nachgewiesen ist, und wie ein Vergleich der beiden letzten Versuche auch für Kohlenoxyd bestätigt. Die Kurve von FR. GRAF (Diss. Jena 1926, S. 17) weist ein Minimum bei 75° und ein Maximum bei 165° auf. Bei letzterer Temperatur war außer Kohlendioxyd noch Wasserstoff gefunden worden. Bei allen Temperaturen wurde auch in wechselnden Mengen Stickstoff gefunden und zwar in auffallend großen Mengen bei den Temperaturen, bei denen die Adsorption ihre Maximalwerte annimmt, nämlich bei 130 und 165° . Man ist geneigt, anzunehmen, daß bei diesen Temperaturen außergewöhnliche Verhältnisse vorliegen. Läßt man die in vorliegender Arbeit beobachteten Verhältnisse gelten, daß nämlich nach dem Erhitzen des Metalles auf Temperaturen über

100° dieses daraufhin bei den tieferen Temperaturen größere Gas-mengen aufnimmt, als vorher, so lassen sich die Abweichungen dieser Arbeit mit der von FR. GRAF erklären.

Rechnet man die von FR. GRAF erhaltenen Werte der Kohlenoxydadsorption bei 165° um auf die in vorliegender Arbeit (Tabelle 10) angewandte Metallmenge, so ergeben sich Adsorptionswerte von 5,8 und 4,5 cm³ Kohlenoxyd. Letzterer Wert entspricht genau dem in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultate für 165°. Alle anderen von FR. GRAF erhaltenen Werte, insbesondere die für die tieferen Temperaturen, liegen erheblich niedriger. Berücksichtigt man nun, daß bei GRAF zur Bestimmung der Gasaufnahme bei jeder Versuchstemperatur eine neue Metallmenge eingewogen werden mußte, so erklären sich die geringen Werte für die tieferen Temperaturen daraus, daß das Material eben nur bei der entsprechenden Versuchstemperatur mit dem Gas behandelt worden ist, ohne vorher einmal auf höhere Temperatur erhitzt gewesen zu sein. Letzterer Umstand erwies sich jedoch stets als notwendig, um die endgültigen Adsorptionswerte zu erhalten. Dazu kommt noch, daß bei dem Verfahren von A. GUTBIER und Mitarbeitern durch das Arbeiten mit strömenden Gasen und das Überleiten von Kohlendioxyd nach der angenommenen adsorptiven Sättigung gemäß der Gleichgewichtslehre bestimmte Mengen des aufgenommenen Gases entführt werden, die sich dann der Messung entziehen. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß die zu den einzelnen Messungen verwandten Metallmengen schon von der Darstellung her wechselnde unbestimmte Kohlenoxydmengen enthalten haben, da ja die Abkühlung des vorher im Wasserstoffstrom durch pyrogene Zersetzung erhaltene Iridiumschwarz dort im Kohlendioxydstrom vorgenommen worden ist. Wie in vorliegender Arbeit gelegentlich beobachtet worden ist, wird gerade das Kohlenoxyd sehr hartnäckig vom Metall festgehalten, so daß es sogar gelingt, Kohlenoxyd noch dann durch Abpumpen bei Rotglut nachzuweisen, wenn das zuvor mit Kohlenoxyd behandelte Material schon tagelang in einem Wägegläschen mit Luft in Berührung gekommen war.

Augenscheinlich wird auch der Wasserstoff vom Iridium in gleicher Weise hartnäckig festgehalten. Es geht das aus der Beobachtung hervor, daß das mit Wasserstoff beladene Iridium nach 48stündigem Stehen im Vakuum kein Gas abgegeben hatte und daß es erst hohen Erhitzens bedurfte, um das Gas im Vakuum austreiben zu können. Wenn der Wasserstoff nach Berührung mit Luft nicht mehr vom Metall festgehalten wird, wie das Kohlenoxyd, so liegt das

darán, daß der Wasserstoff vom Sauerstoff der Luft sofort unter Wasserbildung oxydiert wird.

Aus dem gesammelten Material geht zunächst unzweifelhaft hervor, daß die Verhältnisse beim Iridium andere sind, als beim Palladium. Das Verhalten des Metalles gegenüber Wasserstoff und Kohlendioxyd ist gleichartig. Produkte verschiedener Oberflächenbeschaffenheit nehmen ungleiche Gasmengen auf. Wasserstoff wird energisch aktiviert. Das überaus zähe Festhalten der Gase läßt vermuten, daß diese mit dem Metall irgendeine festere Bindung eingehen. Ziemlich wahrscheinlich handelt es sich neben einer Adsorption vielleicht noch um eine Diffusion.

III. Ruthenium und Wasserstoff.

Das Wasserstoffadsorptionsvermögen von Ruthenium ist bisher noch nicht gemessen worden.¹⁾

Die Versuche von FR. GRAF²⁾ hatten ergeben, daß Gemische von Kohlendioxyd und Wasserstoff am Ruthenium zu Methan katalysiert werden und daß Kohlendioxyd mit dem Metall unter Bildung von Rutheniumdioxyd reagiert, dem noch unangegriffenes Ruthenium beigemischt ist. Da somit die Unbrauchbarkeit der Methode von A. GUTBIER²⁾ für die Wasserstoffadsorptionsbestimmung auch für Ruthenium erwiesen war, soll zur Vervollständigung der bisherigen Messungen mit der vorn beschriebenen Apparatur das Wasserstoffaufnahmevermögen des Rutheniums für Atmosphärendruck bestimmt werden.

Als Versuchsmaterial diene ein allerdings 6 Monate altes, nach dem Verfahren von FR. GRAF³⁾ dargestelltes Rutheniumschwarz von dunkelgrauer Farbe.

Versuch 9: Nach einer Einwage von 0,3845 g Ruthenium wurde dieses zunächst wie üblich mit Wasserstoff vorbehandelt, wobei ein Sauerstoffgehalt von 1,9% gefunden wurde. Die Wasserbildung wurde erst beim Erwärmen des Metalles sichtbar (vgl. Tabelle 11 S. 329).

Das Ergebnis findet sich in Fig. 11 graphisch dargestellt.

Die Werte sind alle zweimal bestimmt und stimmen trotz der sehr geringen Adsorptionszahlen sehr gut überein. Der Kurven-

¹⁾ Vgl. auch Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 329 und E. MÜLLER u. K. SCHWABE, Z. Elektrochem. **35** (1929), 165.

²⁾ FR. GRAF, l. c.

³⁾ A. GUTBIER, l. c.

Tabelle 11.
Barometerstand 752 mm.

Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³	Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³
21	1,19	21	1,16
40	0,95	40	0,93
39	1,01	65	0,89
70	0,91	98	0,77
99	0,77	135	0,71
132	0,69	154	0,63
158	0,70	186	0,51
186	0,54	20	1,17

Verlust — 0,16 cm³.

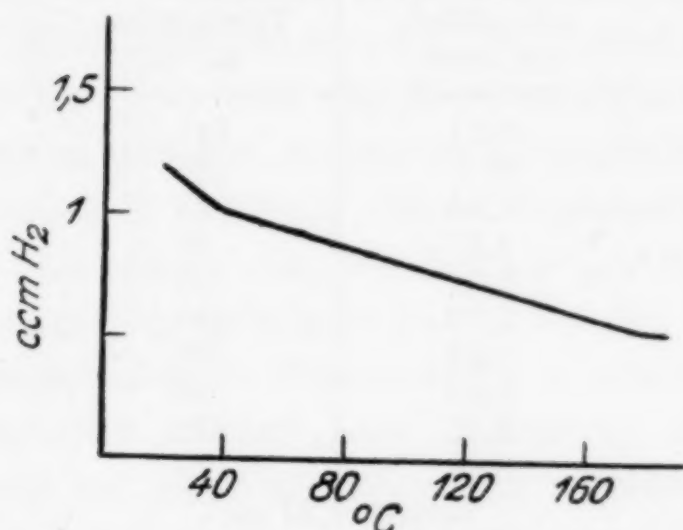


Fig. 11. Isobaren Ru-H₂.

verlauf ist wie beim Iridium geradlinig. Das Gas ließ sich auch hier erst bei erhöhter Temperatur, restlos erst bei 650°, abpumpen.

IV. Osmium und Wasserstoff.

Zum Schluß wurde in gleicher Weise die Wasserstoffadsorption von Osmiumschwarz bei Atmosphärendruck gemessen. Bisherige Versuche^{1,2)} hatten ergeben, daß das Osmium ebenfalls die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ katalysiert.

Zur Verwendung gelangte das nach dem beim Iridium bereits ausführlich beschriebenen Verfahren dargestellte Osmiumschwarz. Als Ausgangsprodukt diente Natriumhexachloroosmeat. Das Osmiumschwarz, ein feines, schwarzes Pulver, zeigte sehr bald den charakteristischen, an Ozon erinnernden Geruch von Osmiumtetroxyd.³⁾

Versuch 10: Es wurden 0,5814 g Schwarz in die Apparatur eingewogen und diese dann evakuiert, wobei das gebildete Osmium-

¹⁾ FR. GRAF, l. c.

²⁾ MILLER, Diss. Stuttgart 1922; GRAF, Diss. Jena 1926.

³⁾ Compt. rend. 87, 441.

tetroxyd destillierte. Man konnte dies daran feststellen, daß das Hahnfett gebräunt wurde. Das Tetroxyd gelangte sogar bis in die Töplerpumpe, was sich dadurch bemerkbar machte, daß das Quecksilber nur sehr schlecht wieder vom Glas ablief. Erst nach mehrmaligem Pumpen konnte diese Störung wieder behoben werden. Darauf wurde, wie bei allen bisherigen Versuchen, das Material zunächst mit Wasserstoff vorbehandelt. Der Gasverlust entsprach einem Sauerstoffgehalt von 1,2%.

Tabelle 12.
Barometerstand 749 mm.

Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³	Temperatur in °C	Adsorbiert in cm ³
22	3,11	141	2,14
139	2,17	167	1,97
208	1,44	22	3,26
118	2,37	52	2,85
22	3,22	86	2,59
55	2,72	126	2,22
69	2,63	163	1,99
80	2,56	23	3,20
110	2,19	126	2,08
122	2,24	25	2,97

Verlust 0,23 cm³.

Mit dem geglühten, gesinterten Material wurde noch ein Versuch angestellt, um die Abhängigkeit der Gasaufnahme von der Oberfläche festzustellen (Fig. 12, Kurve II).

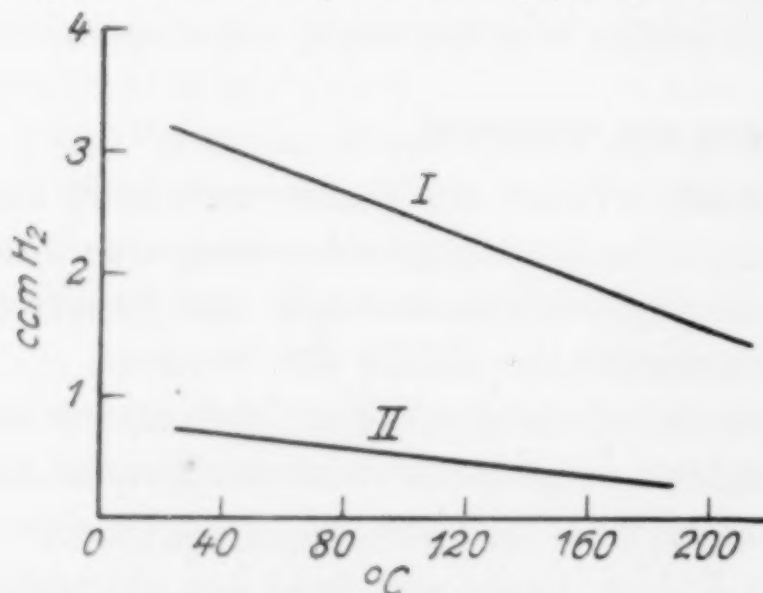


Fig. 12. Isobaren Os-H₂.

fläche festzustellen (Fig. 12, Kurve II).

Das Ergebnis veranschaulicht Fig. 12.

Der Kurvenverlauf ist auch hier wie beim Iridium und Ruthenium annähernd geradlinig. Nach dem Glühen (Kurve II) hat das Metall erheblich an Adsorptionsvermögen eingebüßt. Das Gas läßt sich

auch hier erst bei hoher Temperatur wieder abpumpen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die für die Systeme Iridium-Wasserstoff, Osmium-Wasserstoff und Ruthenium-Wasserstoff aufgenommenen Isobaren unterscheiden

sich von denen des Systems Palladium-Wasserstoff grundsätzlich dadurch, daß sie in einer nahezu gleichmäßig abfallenden Geraden verlaufen, da das Aufnahmevermögen für Wasserstoff etwa proportional der steigenden Temperatur sinkt, während die Isobare im Falle des Palladiums, das bis zu einer Temperatur von etwa 140° ebenfalls ein etwa proportional der steigenden Temperatur sinkendes Aufnahmevermögen für Wasserstoff besitzt, bei dieser Temperatur einen scharfen und ganz charakteristischen Knick nach unten aufweisen, d. h. das Palladium vermag bei Temperaturen von über 140° nur noch relativ sehr geringe Mengen Wasserstoff aufzunehmen. Dieser Steilabfall der Isobaren könnte darauf hinweisen, daß bei etwa 140° eine Modifikationsänderung des Palladiums eintritt, wenn nicht die eigenartige Form der von HOITSEMA¹⁾ aufgenommenen Isothermen, die zudem keinerlei Anzeichen sprunghafter Änderungen bei steigender Temperatur ergeben, darauf hinweisen würde, daß die Form der Isobaren durch die der Isothermen bedingt ist, worauf schon A. SIEVERTS²⁾ hingewiesen hat. Der für die Isotherme des Systems Palladiumschwarz-Wasserstoff charakteristische Verlauf findet möglicherweise dadurch eine Erklärung, daß die Isotherme die Resultierende aus zwei nebeneinander verlaufenden, sich gegenseitig überlagernden Vorgängen darstellt, nämlich der zeitlich sehr schnell verlaufenden Adsorption und der Lösung des Gases im Metall selbst, welche einen zeitlichen Abklingungsvorgang darstellen dürfte, bei dem die Geschwindigkeit der Gasaufnahme in jedem Moment des Versuches direkt proportional ist der Differenz aus der bei dem in diesem Moment herrschenden Partialdruck des Wasserstoffs maximal aufnehmbaren und der schon aufgenommenen Wasserstoffmenge. Die vom Palladiumschwarz aufgenommene Wasserstoffmenge setzt sich demnach zusammen aus dem im Metall homogen gelösten, sowie dem durch Oberflächenkräfte adsorbierten Wasserstoff.

Diese Anschauungen finden eine Stütze in den über den zeitlichen Verlauf der Gasaufnahme angestellten Untersuchungen.

Zusammenfassung.

1. Die Isobaren und Isothermen des Systems Palladium-Wasserstoff wurden bestimmt und analog denen von HOITSEMA, A. SIEVERTS u. a. gefunden. Die kleinen Differenzen der von den verschiedenen Forschern erhaltenen Isothermen und Isobaren werden

¹⁾ HOITSEMA, l. c.

²⁾ A. SIEVERTS, l. c.

auf Unterschiede der Darstellungsart, der Verteilung usw. zurückzuführen sein. Die von A. GUTBIER, H. GEBHARDT und B. OTTENSTEIN früher veröffentlichten Resultate sind demnach in dieser Richtung zu korrigieren.

2. An Iridiumproben verschiedener Korngröße wurde die Sorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd gemessen.

3. Die Isobaren der Systeme Osmium-Wasserstoff und Ruthenium-Wasserstoff wurden ermittelt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. GUTBIER begonnen, dem ich für die großzügige Überlassung der wertvollen Materialien und seine stets gern gewährten Anregungen zu größtem Danke verpflichtet bin.

Nach dem Tode von Herrn Prof. Dr. A. GUTBIER wurde die Arbeit fortgesetzt unter Anleitung der Herren Privatdozenten Dr. K. KELLERMANN und Dr. H. BRINTZINGER, denen ich für das stets entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität Jena.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1929.

Molekulargewichtsbestimmungen vermittelt der Horstmann'schen Kombinierung von Dampfdruckmessungen.

1. Mitteilung.

Die Molekulargröße von Goldchlorid.

VON WERNER FISCHER.

Mit einer Figur im Text.

A. Molekulargewichtsbestimmung aus direkter und indirekter Dampfdruckmessung.

Die Methoden zur Dampfdruckmessung kann man in zwei Gruppen scheiden: Bei der einen mißt man eine verdampfte Stoffmenge und berechnet hieraus den Dampfdruck; wir wollen diese als indirekte Methoden bezeichnen. Die bekannteste von ihnen ist die sogenannte Überführungsmethode; dabei leitet man eine gemessene Menge eines indifferenten Gases über den zu verdampfenden Stoff so langsam, daß sich das Gas mit dem Dampf des letzteren sättigt, und bestimmt die mitgeführte Menge des Stoffes. Dann verhalten sich die Partialdrucke wie die durchgesetzten Molzahlen:

$$P:p = \frac{g_1}{M_1} : \frac{g_2}{M_2}, \quad (1)$$

wenn bedeuten: P = Dampfdruck der Substanz, p = Partialdruck des indifferenten Gases während des Versuches, g_1 = mitgeführte Substanzmenge, g_2 = durchgeleitete Gasmenge, M_1 und M_2 die entsprechenden Molekulargewichte. Durch experimentelle Bestimmung von p , g_1 und g_2 kann man also den Dampfdruck P ermitteln, wenn M_1 und M_2 bekannt sind. — Zur Gruppe der indirekten Dampfdruckbestimmungen gehört ferner die Effusionsmethode von KNUDSEN.¹⁾

Zur anderen Gruppe gehören alle die Methoden, die den Dampfdruck als Druck zu messen gestatten und die deshalb direkt genannt seien. Diese Gruppe umfaßt z. B. alle statischen Methoden, die Siedemethode usw.

¹⁾ KNUDSEN, Ann. Phys. (4) 29 (1909), 179.

Kombiniert man Methoden der ersten und zweiten Gruppe, so hat man die Möglichkeit, Molekulargewichte zu bestimmen. Hat man nämlich einen Dampfdruck P beispielsweise statisch bestimmt und bei der gleichen Temperatur durch einen Überführungsversuch p , g_1 und g_2 ermittelt, so kann man nunmehr, wenn das Molekulargewicht M_2 des indifferenten Gases bekannt ist, dasjenige des gesättigten Dampfes (M_1) nach (1) berechnen. Auf diese Möglichkeit wies zuerst HORSTMANN¹⁾ hin und bestimmte so das Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfzustand bei verschiedenen Temperaturen. Seit der Zeit ist diese Methode merkwürdigerweise nur sehr selten wieder benutzt worden.²⁾

Die üblichen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des AVOGADRO'schen Satzes bestimmen die notwendigen vier Größen: Druck, Volumen, Gewicht und Temperatur in einem Versuch. Das Wesen des HORSTMANN'schen Verfahrens liegt darin, die Ermittlung dieser Werte auf zwei Messungen zu verteilen. Für eine vorgegebene Temperatur erhält man durch die direkte Dampfdruckbestimmung den zugehörigen Druck, durch den Überführungsversuch das Gewicht. Das Volumen tritt dabei gar nicht in die Erscheinung, weil es implizit in den Bedingungen des Überführungsversuches enthalten ist; denn es liegt ja in dessen Wesen, daß nach erreichter Sättigung das übergeleitete Gas und der verdampfte Stoff das gleiche Volumen einnehmen. Im übrigen ersieht man aus der Gleichung (1), daß es sich hier wie bei allen Molekulargewichtsbestimmungen um eine Relativmessung handelt.

Die Notwendigkeit, zwei Messungen auszuführen, mag zunächst als ein Nachteil erscheinen. Dem stehen aber eine Reihe von Vorteilen gegenüber. Erstens gestattet die Methode, Molekulargewichte bei kleinen Drucken und bei den tiefsten Temperaturen zu bestimmen, bei denen der Stoff überhaupt noch dampfförmig sein kann. Allerdings ist die Methode auch hierauf beschränkt. Sie wird oft wertvoll sein zur Ergänzung von Werten, die bei höherer Temperatur bestimmt wurden, so z. B. unter vielen anderen Fällen bei den homologen Elementen des Schwefels und Phosphors, bei den Aluminium- und Indiumhalogeniden. Weiterhin erlaubt die Methode, wie unten ausführlich gezeigt wird, in gewissen Fällen Molekulargewichte von Stoffen zu messen, die

¹⁾ HORSTMANN, Ber. 3 (1870), 78; vgl. auch Ber. 11 (1878), 204 und 1287.

²⁾ WREWSKY, Z. phys. Chem. 133 (1928), 357—389 (Ameisen- und Essigsäure.) SIMONS u. HILDEBRAND, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2183 (Fluorwasserstoff). Eine eingehende Fehlerrechnung, aber ohne experimentelles Material, bringt E. W. WASHBURN. Bureau Standards Journ. Res. 2 (1929), 703.

bei beginnender Verdampfung schon merklich in einen festen und einen gasförmigen Stoff dissoziieren. Für diesen Fall würden die Methoden nach DUMAS oder BUNSEN (Gasreibung) versagen. Die Verfahren von GAY-LUSSAC und HOFMANN und von V. MEYER würden zwar grundsätzlich anwendbar sein, aber nur, wenn man für Gegenwart des gasförmigen Dissoziationsproduktes im Überschuß sorgen würde; dann aber werden diese Methoden unhandlich und ungenau. — Bei Annäherung an den Sättigungsdruck werden fast alle anderen Verfahren¹⁾ durch Adsorptionseinfluß des Gefäßmaterials stark beeinträchtigt.²⁾ Da hiervon aber weder statische Dampfdruckmessungen noch die Überführungsmethode betroffen werden, ist das durch ihre Kombination gewonnene Molekulargewicht ebenfalls völlig frei von derartigen Störungen. Schließlich lassen sich Überführungsmessungen bis zu sehr hohen Temperaturen verhältnismäßig bequem ausführen. Eine Schwierigkeit für das HORSTMANN'sche Verfahren liegt allerdings in der direkten Bestimmung kleiner Dampfdrucke; ein Beitrag zu dieser Frage wird weiter unten gegeben.

Die Genauigkeit der nach HORSTMANN bestimmten Molekulargewichte hängt natürlich von der der beiden Einzelmessungen ab. Dabei ist zu beachten, daß die Auswertung der Überführungsversuche nach Formel (1) die Gültigkeit der idealen Gasgesetze voraussetzt. Arbeitet man aber wie üblich mit indifferentem Gas von 1 atm bei Temperaturen erheblich oberhalb der kritischen und mit Dampfdrücken von wenigen Millimeter Hg, so wird der Fehler, der durch Abweichung der beiden einzelnen Gase von den idealen Gasgesetzen bedingt wird, nur in seltenen Fällen 1% überschreiten und sich oft abschätzen lassen. Ein weiterer Fehler könnte in einer gegenseitigen Beeinflussung der Gase liegen, d. h. in einer Abweichung von DALTON's Partialdruckgesetz. Man vermutete früher³⁾, daß merkliche „Löslichkeit“ des Dampfes im durchgeleiteten Gase auftreten könnte. Heute wissen wir aber, daß es sich dabei nur um sehr kleine Effekte handelt, wie z. B. neuerdings BRAUNE und STRASSMANN⁴⁾ am System CO_2/J_2 zeigten.

¹⁾ Nur die BUNSEN'sche Gasreibungsmethode scheint auch für gesättigte Dämpfe brauchbar zu sein. Vgl. H. EYRING, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 2398.

²⁾ Vgl. z. B. DRUCKER u. ULLMANN, Z. phys. Chem. 74 (1910), 567; LATHAM, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 2987; RINSE, Journ. chem. Soc. London (1928), 1442.

³⁾ Vgl. z. B. WICHELHAUS, Ber. 2 (1869), 302.

⁴⁾ H. BRAUNE u. STRASSMANN, Z. phys. Chem., Abt. A, im Druck.

Die bekannten Daten über Dampfdichten anorganischer Stoffe stammen zum größten Teil noch aus der Zeit von V. MEYER und seiner mittelbaren Schüler. Da wir heute über bessere experimentelle Hilfsmittel verfügen, besonders was das Arbeiten bei hohen Temperaturen anbelangt, deren man zur Verdampfung der meisten anorganischen Stoffe bedarf, erscheint es aussichtsreich, dieses Gebiet erneut zu bearbeiten. Dazu ist die HORSTMANN'sche Methode sehr geeignet, besonders wegen der Möglichkeit, ältere Molekulargewichtsdaten in dem Gebiete tiefer Temperaturen zu ergänzen und gleichzeitig unsere Kenntnis der Dampfdrucke anorganischer Stoffe zu erweitern.

Im folgenden sei ein Beispiel für die Molekulargewichtsbestimmung nach HORSTMANN beschrieben, und zwar für den Sonderfall einer leicht dissoziierenden Substanz, des Aurichlorids. Für das Aurochlorid war früher¹⁾ gezeigt worden, wie man unter besonderen Umständen auf das Molekulargewicht schließen kann durch das Studium einer chemischen Reaktion, und zwar hatte man in diesem Falle aus der Abhängigkeit der Reaktion: $2 \underset{\text{fest}}{\text{Au}} + \underset{\text{gasf.}}{\text{Cl}_2} = \underset{\text{gasf.}}{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ vom Chlordruck die Molekulargröße Au_2Cl_2 ableiten können. Beim Aurichlorid aber hatte die Prüfung der entsprechenden Reaktion zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt, doch erschien die Formel Au_2Cl_6 als die wahrscheinlichste.²⁾ Es war deshalb eine Kontrollbestimmung wünschenswert, und dazu schien die HORSTMANN'sche Methode geeignet, zumal die eine der dazu notwendigen Messungsreihen, nämlich die Überführungsmessungen, bereits vorlag.³⁾

B. Die direkte Dampfdruckmessung von Goldchlorid.

Es blieb also noch übrig, den Dampfdruck direkt zu bestimmen. Das ist aber beim Goldchlorid besonders schwierig, weil bei Temperaturen, wo der Dampfdruck erst wenige Millimeter Hg beträgt, der Chlordissoziationsdruck schon 1 atm erreicht. Man ist also gezwungen, den kleinen Dampfdruck als Differenz gegen einen großen Chlordruck zu bestimmen. Dieses Ziel schien am ehesten nach einer Differentialmethode erreichbar zu sein. Deshalb verfuhr man folgendermaßen: Zwei Kölbchen, die durch ein mit konz. Phosphorsäure beschicktes U-Rohr als Differentialmanometer verbunden

¹⁾ W. BILTZ, W. FISCHER u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 125.

²⁾ I. c., S. 134.

³⁾ W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 87—90.

waren, wurden bei Zimmertemperatur mit Chlor gleichen Druckes gefüllt; in dem einen Kölbchen befand sich außerdem etwas Goldchlorid. Erhitzte man jetzt beide Kölbchen gleichmäßig in einem Ölbad, so wurde zunächst die in dem einen Kölbchen auftretende Druckzunahme durch die Druckzunahme im anderen Kölbchen ausgeglichen, so daß das Differentialmanometer keinen Ausschlag zeigte. Wenn aber bei höherer Temperatur das Goldchlorid in dem einen Gefäß zu verdampfen begann, zeigte das Manometer einen Ausschlag Δ gleich dem Dampfdruck P . Dabei sind allerdings noch einige Korrekturen zu berücksichtigen (vgl. weiter unten).

Während eines Versuches spielen sich folgende Vorgänge ab: Das Goldchlorid am Boden des einen Kölbchens sublimiert und sein Dampf diffundiert durch das Chlor nach oben bis in die Capillare, die zum Differentialmanometer führt (vgl. Fig. 1). Da diese nur bis M geheizt wird, kondensiert sich hier das Goldchlorid wieder. Es ist also das Kölbchen mit Chlor + Goldchlorid, die Capillare nur mit Chlor gefüllt, und es findet während des Versuches eine dauernde

Sublimation von Goldchlorid statt. Es wird nun vorausgesetzt, daß die Diffusion in dem etwa 15 mm weiten Kölbchen durch Konvektion genügend unterstützt wird, in der Capillare aber sehr langsam vor sich geht, so daß der Goldchloridpartialdruck im Kölbchen dem Sättigungsdruck entspricht, während das durch die Diffusion bedingte Konzentrationsgefälle sich praktisch nur auf die Capillare beschränkt. Diese Voraussetzungen waren wirklich erfüllt: Die Diffusion ging jedenfalls sehr langsam vonstatten, denn nach mehrstündigen Versuchen bei Temperaturen, bei denen der Dampfdruck von der Größenordnung 5 mm Hg gewesen war, hatten sich nur Spuren des Bodenkörpers, die kaum mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnten, bei M kondensiert. Daß andererseits das Kölbchen wirklich mit dem Dampf des Bodenkörpers gesättigt war, zeigten die Belegversuche mit Quecksilber als verdampfendem Stoff (vgl. w. u.).

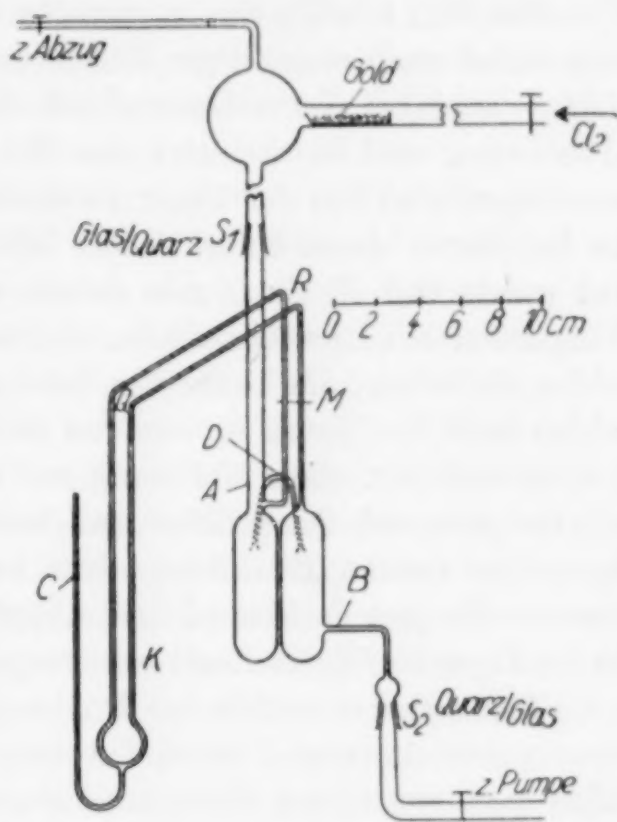


Fig. 1. Apparat zur statischen Dampfdruckmessung von Goldchlorid.

Das Wesen dieser Dampfdruckmessung besteht also darin, daß der Dampfdruck sich zu einem vorgegebenen, sehr viel größeren Druck eines Gases addiert, ohne daß der Dampf selbst mit der Manometerflüssigkeit in Berührung kommt; der große Druck des zugefügten Gases tritt wegen der Differential-Anordnung bei der Druckablesung nicht in Erscheinung. Man hat damit die Möglichkeit, statisch kleine Dampfdrucke von Stoffen zu bestimmen, die heterogen dissoziieren oder die mit allen in Frage kommenden Sperrflüssigkeiten reagieren.

Die Fig. 1 zeigt das verwandte Gerät. Es bestand aus Quarz, weil sich Glas selbst nach sorgfältiger Trocknung als völlig unbrauchbar erwies; man erhielt — auch bei einem Leerversuch ohne Goldchlorid — keine reproduzierbaren Ablesungen, weil anscheinend das Chlor mit der Glaswand reagierte.¹⁾ Die Abmessungen sind aus der Figur zu ersehen; die Kölbchen faßten je etwa 20 cm³; die Capillaren (von 1 mm lichter Weite) lagen möglichst dicht nebeneinander und waren von R bis Q mit Asbest umwickelt, um möglichste Gleichheit der Temperaturen zu gewährleisten. D ist eine vorläufige capillare Verbindung der beiden Kölbchen, die hinter der Zeichenebene liegend zu denken ist. Durch die beiden Schliffe S₁ und S₂ war das Gerät mit der Darstellungsapparatur für das Goldchlorid bzw. einer Ableitung zur Pumpe verbunden. Diese Schliffe mußten mit Graphit und Quecksilber gedichtet werden, weil es sich beim Erhitzen der Apparatur zwecks Trocknung nicht vermeiden ließ, daß sie warm wurden und störende Mengen Fettdampf in die Apparatur hätten gelangen können. Die Hähne (in der Figur als T gezeichnet) konnten jedoch mit gechlortem Fett gedichtet werden.

Der Apparat wurde zur Füllung zunächst im P₂O₅-trockenen Sauerstoffstrome getrocknet und dabei der Quarzteil mit dem Gebläse ausgeglüht. Dann füllte man von C aus Phosphorsäure von der Dichte 1,70 ein und schmolz die Capillare bei C dicht über der Säure ab.²⁾ Dann füllte man den Apparat unter mehrfachem Ausspülen mit Bombenchlor, das noch ein P₂O₅-Rohr passiert hatte, und schmolz bei B ab. Das Goldchlorid wurde, wie früher beschrieben³⁾, durch Sublimation nach M. PETIT dargestellt; von den gut ausgebildeten, nadelförmigen Kristallen, die sich in der Kugel (in der Figur oben) niedergeschlagen hatten, wurden etwa 50 mg durch Klopfen nach unten in das linke Kölbchen befördert. Nach Abschmelzen von A war man sicher, so jede Feuchtigkeitsspur ausgeschlossen zu haben. Schließlich wurde die Verbindung der beiden Kölbchen bei D zugeschmolzen. Dabei stand der Apparat so weit in kaltem Wasser, daß D nur eben herausragte. Man erreichte so zwar nicht ganz den oben skizzierten Idealfall völliger Druckgleichheit, aber die Drucke

¹⁾ Vgl. W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 91.

²⁾ Dabei verdampfte aus der oberen Schicht der Phosphorsäure etwas Wasser, das sich nach dem Abkühlen wieder kondensierte, so daß nur eine Luftblase von höchstens 2—3 mm³ zurückblieb. Da jetzt der Stand der Phosphorsäure in den beiden Manometerschenkeln K meist zu niedrig war, evakuierte man den Apparat schwach und ließ die Capillare bei C auf eine solche Länge in der Gebläseflamme einfallen, daß der Flüssigkeitsstand der gewünschte war. Diese Operationen gelangen bei Quarz ohne Schwierigkeiten.

³⁾ W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 82.

rechts und links wichen maximal nur um 0,6 mm Hg voneinander ab. Diese Abweichung wird bei der Berechnung später zu berücksichtigen sein.

Nunmehr wurde das Gerät bis zu den Marken *M* in ein elektrisch geheiztes Paraffinbad gebracht, das durch einen intensiv wirkenden mechanischen Schraubentrührer bewegt wurde. Gelegentlich wurde außerdem noch von Hand vertikal gerührt, was aber keine Änderung der Ablesungen verursachte. Die Temperatur wurde mit Thermometern nach ANSCHÜTZ bestimmt, die von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeicht waren. Gewisse Temperaturen hielt man 15–20 Minuten konstant und las den zugehörigen Stand der Phosphorsäure ab. Nachdem einige Ablesungen bei steigender und fallender Temperatur gemacht worden waren, wurde die Ablesung bei Zimmertemperatur kontrolliert. Die Werte für die Druckdifferenzen bei steigender und fallender Temperatur waren auf 0,1 mm Hg reproduzierbar. Die Einstellungszeiten der Drucke betrugen nach Regulierung der Temperatur nur bei den höchsten Temperaturen etwa 10 Minuten; in diesen Fällen wurde mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde auf Konstanz geprüft. — Nach Beendigung des Versuches schnitt man bei *D* zuerst das linke Kölbchen auf und las am Differentialmanometer *K* die Differenz des Druckes im rechten Kölbchen gegen die Atmosphäre ab und stellte den Barometerstand fest. Damit hatte man den rechtsseitigen Chlordruck bei Zimmertemperatur. Schließlich öffnete man auch das rechte Kölbchen bei *D* und wog beide bis zu den Marken *M* mit Wasser aus.

Da die Capillare sich während eines Versuches bei tieferer Temperatur als die Kölbchen befand, da ferner die Volumina links- und rechtsseitig nicht exakt gleich waren und sich außerdem durch die Einstellung des Manometers änderten, müssen bei der Berechnung des wahren Dampfdruckes aus den abgelesenen Druckdifferenzen Δ einige Korrekturen angebracht werden. Es waren deshalb die Volumina der linken und rechten Capillare von *M* bis *R*, von *R* bis *Q* und von *Q* bis zu verschiedenen Stellen der Manometerschenkel *K* durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden. Die letzteren Werte wurden graphisch aufgetragen und danach das Volumen interpoliert, das zu der jeweiligen Ablesung des Manometers gehörte. Während eines Versuches wurden die Temperaturen dieser drei Teile der Capillaren je etwa in ihrer Mitte durch ein danebengehängtes Thermometer bestimmt; sie betrugen z. B. für eine Temperatur des Ölbadetes von 180° C: 90, 45 bzw. 25°, bei der höchsten angewandten Badtemperatur von 263° C: 130, 60 bzw. 33° C.

Die Berechnung gestaltet sich dann etwas umständlich. Die Indices *l* und *r* beziehen sich im folgenden auf Größen des linken bzw. rechten Apparateiles. Zur Aufstellung der nötigen Gleichungen betrachten wir die Verhältnisse bei zwei verschiedenen absoluten Temperaturen *T'* und *T''* des Heizbades; *T'* sei die höchste Temperatur, bei der der Dampfdruck der Substanz gerade noch nicht meßbar ist¹⁾, *T''* sei eine beliebige höhere Temperatur, bei der der gesuchte Dampfdruck der Substanz *P* sei. Die im folgenden mit ' und '' gekennzeichneten Größen gehören zu den entsprechenden Temperaturen *T'* und *T''*. Wenn man mit *p* den Gesamtdruck für den Teil und die Temperatur bezeichnet, die aus den Indices zu ersehen sind, und wenn Δ die Ablesung am Differentialmanometer ist, so gilt für *T'*:

$$p_l' = p_r' + \Delta' \quad (2)$$

und für *T''*:

$$p_l'' = p_r'' + \Delta'' \quad (3)$$

¹⁾ Die Gründe, die zu dieser Wahl von *T'* führen, werden später ersichtlich.

Ferner muß die Chlormenge, die man nach den idealen Gasgesetzen¹⁾ proportional $p v/T$ setzen kann, auf jeder Seite des Apparates bei verschiedenen Temperaturen gleich sein. Diese Tatsache liefert zwei weitere Gleichungen. Es bedeute darin V das Volumen der Kölbchen bis zur Marke M , $\sum \frac{v}{T_k}$ die Summe der durch die zugehörigen absoluten Temperaturen dividierten drei Teilvolumina der Capillaren. Dann gilt für die rechte Seite:

$$p_r' \left[\frac{V_r}{T'} + \sum \left(\frac{v}{T_k} \right)' \right] = p_r'' \left[\frac{V_r}{T''} + \sum \left(\frac{v}{T_k} \right)'' \right]$$

oder wenn man zur Vereinfachung setzt:

$$T' \cdot \sum \left(\frac{v}{T_k} \right)' = R'; \quad T'' \cdot \sum \left(\frac{v}{T_k} \right)'' = R''$$

so folgt:
$$\frac{p_r'}{T'} (V_r + R') = \frac{p_r''}{T''} (V_r + R''). \quad (4)$$

Setzt man entsprechend für die linke Seite an, so ist folgendes zu berücksichtigen: Bei T' , wo der Dampfdruck noch praktisch null ist, rührt der Gesamtdruck p_l' vom Chlor her; der Chlordruck bei T'' ist zwar in der Capillare auch gleich dem Gesamtdruck, im Kölbchen V_l aber ist er um den Dampfdruck P kleiner, also gleich $p_l'' - P$. Dann gilt, wenn L für die linke Seite die entsprechende Bedeutung hat wie R für die rechte Seite:

$$\frac{p_l'}{T'} (V_l + L') = \frac{p_l''}{T''} (V_l + L'') - \frac{P \cdot V_l}{T''}. \quad (5)$$

Setzt man nun (2) und (3) in (5) ein und eliminiert dann noch p_r'' durch den sich aus (4) ergebenden Wert, so folgt für den Dampfdruck P bei der Temperatur T'' :

$$P = \Delta'' \left(1 + \frac{L''}{V_l} \right) + \frac{p_r' \cdot T''}{V_l \cdot T'} \left[\frac{(V_r + R')}{(V_r + R'')} (V_l + L'') - (V_l + L') \right] - \Delta' \frac{T'' \cdot (V_l + L')}{T' \cdot V_l}, \quad (6)$$

worin auf der rechten Seite nur experimentell bestimmte Größen vorkommen, und zwar außer Volumen- und Temperaturwerten zwei Ablesungen Δ' und Δ'' am Differentialmanometer und der Chlordruck p_r' bei der Temperatur T' .²⁾

Nach dieser Formel wurden die Messungen ausgewertet. Der Faktor von Δ'' im ersten Gliede, der bei den Versuchen höchstens um 2% von 1 abwich, trägt dem Umstand Rechnung, daß nur V_l und nicht die Capillare mit Goldchloriddampf erfüllt ist. Durch das letzte Glied der Formel wird berücksichtigt, daß schon bei Beginn des Versuches das Differentialmanometer einen Ausschlag zeigt (vgl. S. 338/339). Das mittlere Glied ist der Ausdruck für die anderen oben aufgeführten Korrekturen; sein Betrag stieg zwar bei den höchsten Temperaturen auf die Größenordnung von Δ'' , er konnte aber, wie die Belegversuche mit Quecksilber zeigen werden, mit genügender Genauigkeit angegeben werden. Je kleiner der Unterschied

¹⁾ Daß deren Anwendung erlaubt ist, ergibt sich aus den Hg-Messungen, vgl. S. 342.

²⁾ Unter Vernachlässigung aller Korrekturen, d. h. für Δ' und alle L und R gleich null, folgt wieder: $P = \Delta''$, wie oben S. 337 in erster Näherung angenommen war.

von T'' und T' ist, desto kleiner ist laut Formel (6) der Einfluß der Korrekturglieder. Deshalb war es angebracht, T' möglichst hoch zu wählen, andererseits verlangt die Rechnung, daß bei T' der Dampfdruck noch unterhalb der Meßgenauigkeit liegt. Aus diesem Grunde wählte man für T' bei den Versuchen mit Quecksilber Zimmertemperatur, beim Goldchlorid etwa 150°C . Der zugehörige Wert für p_r' war für den ersten Fall direkt gegeben durch die Bestimmung bei Zimmertemperatur nach Öffnen des linken Kölbchens (vgl. S. 339, Mitte), für den zweiten Fall rechnete man diesen Druck nach GAY-LUSSAC auf 150° um. — Aus den Anmerkungen 2 und 3 zu Tabelle 2 folgt, daß auch beim Goldchlorid die Versuchsfehler nur wenig größer werden, wenn man T' gleich Zimmertemperatur setzt.

Die in die Formel eingehenden experimentellen Daten wurden mit folgender Genauigkeit bestimmt: Volumina der Kölbchen V_l und V_r (etwa 20 cm^3) auf $0,02\text{ cm}^3$; Volumina v der Capillaren (etwa $0,2\text{ cm}^3$) auf $0,001\text{ cm}^3$; p_r' auf etwa 5 mm Hg , die Differenzen Δ auf etwa $0,05\text{ mm Hg}$. Man sieht an Hand der Formel (6) und des Zahlenmaterials in den Tabellen, daß eine Änderung von p_r' um 5 mm das Resultat erst etwa ebenso stark beeinflusst, wie eine Änderung der Differenzen Δ um $0,05\text{ mm}$. Die Temperatur des Heizbades wurde auf $0,5^{\circ}$ genau bestimmt; dies genügt, denn die Temperatur geht in Formel (6) nur in die Korrekturglieder ein, und für die zusammengehörigen Werte von Dampfdruck und Temperatur brauchte letztere nicht genauer bekannt zu sein wegen der entsprechend großen Fehlergrenze der Drucke. Die Übereinstimmung der Temperaturen des linken und rechten Kölbchens muß zwar erheblich besser sein; diese brauchten aber nicht einzeln gemessen zu werden, weil die Kölbchen als Gasthermometer wirkten und die Reproduzierbarkeit der Druckablesungen auf $0,1\text{ mm Hg}$ zeigte, daß diese Bedingung erfüllt war. Die zur Berechnung eingeführte Dreiteilung der Capillaren und die angenäherte Bestimmung ihrer Temperatur erscheint gerechtfertigt, weil man nur um höchstens $0,3\text{ mm Hg}$ geänderte Werte erhielt, wenn man — in sehr viel roherer Näherung — die ganze Capillare nur mit einer mittleren Temperatur in die Rechnung einführte oder selbst diese Temperatur noch um 10° änderte.

Von der Wiedergabe einer eingehenden Diskussion der so erreichten Genauigkeit des Resultates an Hand der Formel (6) sei hier abgesehen; einfacher ist der Beweis dafür, daß die gefundenen Drucke auf wenige Zehntel Millimeter Hg richtig sein dürften, durch den Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Messungen des Dampfdruckes von Quecksilber mit den Literaturwerten zu erbringen. Um ähnliche Bedingungen wie bei den Goldchloridmessungen zu haben, verwandte man dabei zur Füllung des Apparates Kohlendioxyd, das bei den fraglichen Temperaturen Abweichungen von den idealen Gasgesetzen von derselben Größenordnung zeigt, wie das Chlor bei den Meßtemperaturen beim Goldchlorid. Die Vorbereitung und Füllung des Apparates geschah in ganz entsprechender Weise, wie es oben für das Goldchlorid beschrieben ist. Das verwandte Quecksilber (etwa 50 mg je Versuch) war frisch im Vakuum destilliert.

Tabelle 1.

Dampfdrucke von Quecksilber.

Alle Drucke sind angegeben in mm Hg, die Volumina in cm³.

$t^{\circ}\text{C}$	$L^1)$	$R^1)$	$\Delta^2)$	$P \text{ gef.}^3)$	$P \text{ Literat.}^4)$
Versuch Nr. 7 $V_l = 19,26$; $V_r = 19,07$; $p_r' = 720$ für $T' = 293^{\circ}$ abs.					
20	0,266	0,275	+ 0,2 ₅	—	0,001
119,5	0,341	0,344	1,0 ₀	1,0	0,74
150	0,372	0,361	2,3 ₀	3,0	2,8
155	0,379	0,363	2,5 ₄	3,5	3,4
Versuch Nr. 11. $V_l = 19,04$; $V_r = 19,10$; $p_r' = 745$ für $T' = 293^{\circ}$ abs.					
20	0,198	0,210	+ 0,1 ₂	—	0,001
74	0,227	0,239	0,2 ₂	0,1	0,06
120	0,251	0,262	0,7 ₅	0,6	0,76
122	0,256	0,265	0,8 ₈	0,9	0,83
150	0,275	0,273	2,2 ₇	2,9	2,81
160	0,283	0,271	3,1 ₉	4,4	4,18
170	0,293	0,271	4,3 ₃	6,2	6,10
180	0,304	0,266	5,8 ₇	8,8	8,76

Die gefundene Übereinstimmung mit den Literaturwerten zeigt, daß die der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen erfüllt sind, nämlich, daß das linke K öl b c h e n tatsächlich mit Hg-Dampf gesättigt war und daß innerhalb der Versuchsfehler die Anwendung der idealen Gasgesetze erlaubt ist. Es ließe sich auch an Hand der Formel (6) zeigen, daß diese letztere Vereinfachung nur ein Korrekturglied zweiten Grades betrifft. — Somit dürfte die Brauchbarkeit der Methode erwiesen sein.⁵⁾

¹⁾ Um die Tabelle nicht zu sehr mit Zahlen zu belasten, sind gleich die Zahlenwerte für die Größen L und R angegeben, die im Text (vgl. S. 340) zur Vereinfachung der Formeln eingeführt wurden. Sie beziehen sich ebenfalls auf Volumenangaben in Kubikzentimeter. Als Rechenbeispiel seien die Zahlen für Versuch 11, Ablesung bei 180° angegeben:

$$L = \left(\frac{0,050}{363} + \frac{0,080}{318} + \frac{0,084}{298} \right) \cdot 453 = 0,304;$$

$$R = \left(\frac{0,055}{363} + \frac{0,090}{318} + \frac{0,0455}{298} \right) \cdot 453 = 0,266.$$

(Vgl. die Angaben über die Temperaturen der Capillaren auf S. 339.)

²⁾ Ablesung am Differentialmanometer.

³⁾ Nach Formel (6) berechnet.

⁴⁾ Literaturwerte nach der Tabelle der ausgeglichenen Beobachtungen verschiedener Autoren in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1335.

⁵⁾ Bei der Anwendung in anderen Fällen wird man nötigenfalls die zu erreichende Genauigkeit noch weiter steigern können, zumal wenn man in der Lage ist, eine Flüssigkeit zur Füllung des Manometers zu benutzen, die es erlaubt, die Capillaren einschließlich des Manometers in das Heizbad zu verlegen.

C. Das Ergebnis beim Goldchlorid.

Die Resultate, die die Dampfdruckmessungen am Goldchlorid nach dieser Methode ergaben, zeigt Tabelle 2. Diesen statischen

Tabelle 2.

Dampfdrucke von Goldchlorid.

Die Drucke sind angegeben in mm Hg, die Volumina in cm³.

Vgl. die Anmerkungen zu Tab. 1.

$t^{\circ}\text{C}$	L	R	Δ	P gef.	$P_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ nach Überführungs-methode ¹⁾	Assoziations-grad gegen-über AuCl_3
Versuch Nr. 9. $V_l = 19,27$; $V_r = 18,65$; $p_r' = 1050$ für $T' = 423^{\circ}$ abs. ²⁾						
150	0,261	0,284	$-0,5_7$	—	0,01	—
177	0,271	0,294	$-0,5_0$	0,1	0,05	—
210	0,287	0,309	$-0,3_2$	0,3	0,4	—
230	0,298	0,315	$+0,1_9$	1,2	1,3	2,2
250	0,312	0,315	$+1,4_9$	3,5	3,5	2,0
Versuch Nr. 10. $V_l = 18,96$; $V_r = 19,15$; $p_r' = 1070$ für $T' = 425^{\circ}$ abs. ³⁾						
152	0,262	0,278	$+0,1_2$	—	0,01	—
200	0,283	0,299	$0,2_9$	0,2	0,2	~ 2
210	0,289	0,304	$0,4_3$	0,4	0,4	~ 2
233	0,301	0,309	$1,1_2$	1,6	1,4	1,8
250	0,314	0,308	$2,3_0$	3,7	3,5	1,9
260	0,323	0,302	$3,7_2$	6,3	5,8	1,8
263	0,329	0,300	$4,3_4$	7,5	6,7	1,8

Dampfdruckwerten (P gefunden) sind in der vorletzten Spalte die früher nach Überführungsmessungen berechneten Drucke gegenübergestellt. Diese waren damals unter der Annahme ausgewertet worden, daß die Molekulargröße Au_2Cl_6 sei. Die Übereinstimmung der so berechneten mit den jetzt gefundenen Werten beweist die Richtigkeit jener Annahme.⁴⁾ Die letzte Spalte gibt schließlich eine andere Darstellung desselben Tatbestandes. Es wurde durch Kombination der statischen und der Überführungsmessungen das Molekulargewicht des Goldchlorids berechnet und durch das des einfachen Moleküls AuCl_3 dividiert. Der so gewonnene Assoziationsgrad schwankt um

¹⁾ Nach FISCHER u. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 89. Die Werte unter 200° und über 245° sind extrapoliert.

²⁾ Setzte man in Gleichung (6) $p_r' = 725$ für $T' = 293$ ein, so ergaben sich Werte für P gefunden, die um 0,3 mm kleiner waren als die oben angegebenen. (Vgl. S. 341.)

³⁾ Aus $p_r' = 740$ für $T' = 293$ ergeben sich mit den obigen identische Werte für P gefunden, was diesen Versuch als besonders zuverlässig kennzeichnet.

⁴⁾ Einige Vorversuche, die hier nicht mit aufgeführt sind, ergaben bei etwas größerer Streuung der Werte das gleiche Resultat.

den Wert 2 und zeigt so ebenfalls an, daß dem vergasten Goldchlorid bis etwa 250° C die Formel Au_2Cl_6 zukommt. — Es wäre nicht ausgeschlossen, daß bei 260° schon eine geringe Dissoziation in einfache Moleküle AuCl_3 einsetzt, doch liegt der Effekt noch innerhalb der Versuchsfehler.

Das Ergebnis ordnet sich anderen befriedigend zu; so bilden z. B. auch Aluminium-¹⁾, Gallium-²⁾ und Ferrichlorid³⁾ bei relativ niedrigen Temperaturen im Gaszustand Doppelmoleküle.

Es ist beabsichtigt, das Verfahren weiter auszubauen, und zwar zunächst an den Aluminium-, Cupro- und Chromhalogeniden.

Zusammenfassung.

1. Man kann Molekulargewichte durch Vergleich von direkt bestimmten Sättigungsdrucken mit Überführungsmessungen ermitteln (HORSTMANN). Auf die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens für anorganische Probleme wird hingewiesen.

2. Es wird eine Differentialmethode zur statischen Dampfdruckbestimmung von heterogen dissoziierenden Stoffen beschrieben und erprobt.

3. Die Kombination der danach bestimmten Dampfdrucke mit früheren Überführungsmessungen liefert für vergast Goldchlorid die Molekulargröße Au_2Cl_6 .

Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. W. BILTZ danke ich für sein förderndes Interesse und die Überlassung der Institutsmittel.

¹⁾ NILSON u. PETTERSSON, Z. phys. Chem. **1** (1887), 459; DEVILLE u. TROOST, Ann. chim. phys. (3) **58** (1860), 257.

²⁾ FRIEDEL u. CRAFTS, Compt. rend. **107** (1888), 306.

³⁾ V. MEYER u. C. MEYER, Ber. **12** (1879), 1199.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1929.

**Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen
der seltenen Erden. II.¹⁾**

**Eine Systematik der seltenen Erden,
begründet auf periodischen Eigenschaftsänderungen
ihrer Ionen.**

VON WILHELM KLEMM.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Die bisherige Einteilung der seltenen Erden, z. B. in Cerit-, Terbin- und Yttererden, ging von den Erfahrungen aus, die man bei der Aufarbeitung und Trennung der natürlich vorkommenden Mineralien gewonnen hatte. Nachdem man aber jetzt die einzelnen Elemente — bis auf Nr. 61 — in hohem Reinheitsgrade hat darstellen können, wird man eine mehr systematische Einteilung wünschen, die den an diesen reinen Präparaten festgestellten Eigenschaften möglichst weitgehend entspricht und zugleich auch den theoretischen Vorstellungen über den Atombau Rechnung trägt.

II. Die Atomtheorie, wie sie N. BOHR gegeben hat — und die man trotz der Entwicklung der Wellenmechanik auch jetzt noch als Arbeitshypothese benutzen darf — lehrt, daß vom Ce an die neu hinzutretenden Elektronen nicht in den äußeren Schalen angelagert werden, sondern daß eine innere (4_4) Schale aufgefüllt wird. Dementsprechend wird verständlich, daß mit fortschreitender Ordnungszahl sehr viele Eigenschaften sich entweder garnicht oder aperiodisch, kontinuierlich, ändern. Dies gilt z. B. von der normalen Wertigkeit, die bei allen 3 ist, und vom Ionenradius der 3fach positiv geladenen Ionen, der, wie V. M. GOLDSCHMIDT und G. v. HEVESY gezeigt haben, vom La^{+++} zum Cp^{+++} nahezu ganz regelmäßig abfällt (Lanthanidenkontraktion).

III. Will man aber zu einer Einteilung der ganzen Gruppe kommen, so muß man die Eigenschaften heranziehen, die peri-

¹⁾ Abhandlung I, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 181.

odisch sind. Als solche seien genannt: Magnetismus, Farbe und das Auftreten von Zwei- und Vierwertigkeit.

a) Magnetismus. Die bekannte Kurve¹⁾ der Ionenssuszeptibilitäten (Fig. 1) zeigt sehr deutlich eine Periodizität: hervorgehoben sind gegenüber der Mehrzahl der stark paramagnetischen Ionen das Anfangs- und das Endglied, La^{+++} und Cp^{+++} , die beide diamagnetisch sind. Außerdem findet sich ein Minimum, das beim Sm^{+++} liegt. Man könnte demnach auf Grund des Magnetismus in zwei Gruppen teilen: 1. La^{+++} bis Sm^{+++} , 2. Eu^{+++} bis Cp^{+++} .

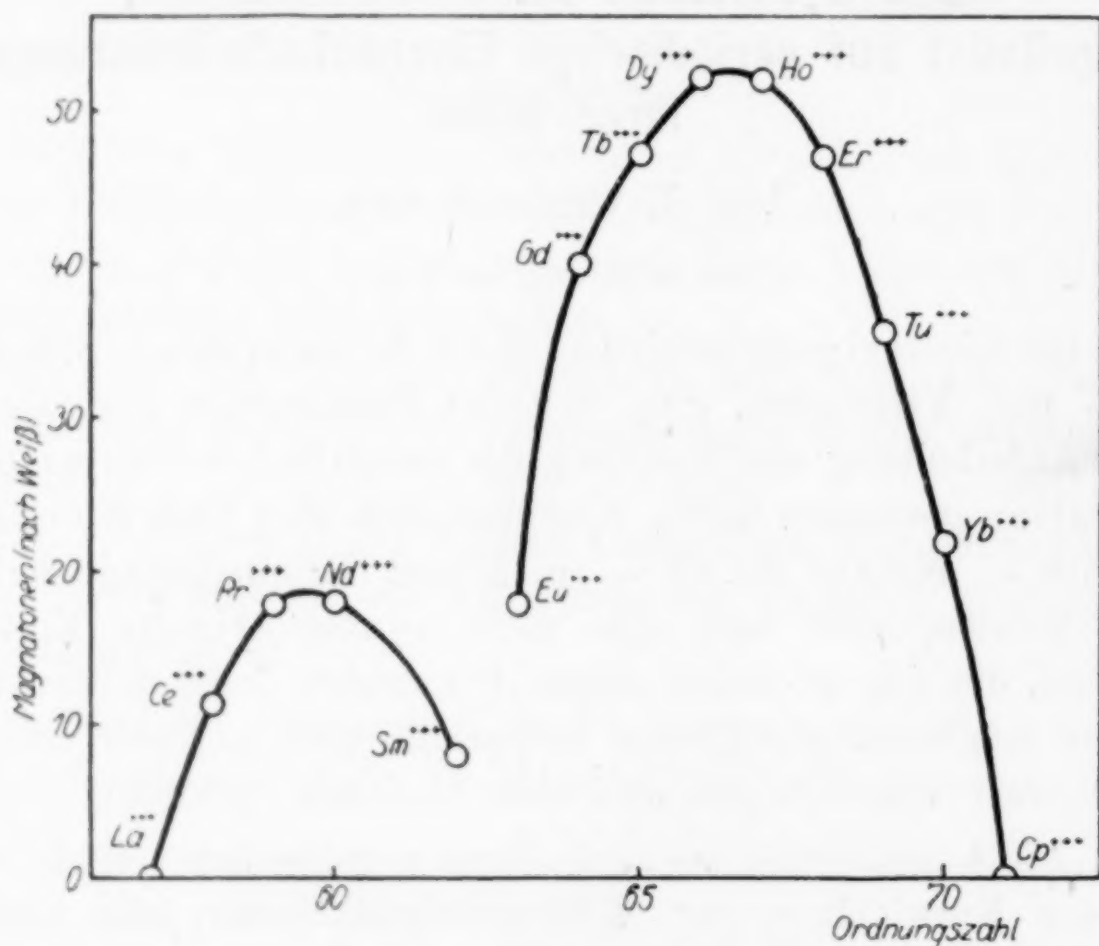


Fig. 1. Paramagnetismus der Ionen der seltenen Erden nach CABRERA.

b) Farbe. Wie der Magnetismus, so zeigt auch die Farbe der Ionen ein periodisches Verhalten [Tabelle 1²⁾]: Nach den farblosen Anfangsgliedern folgen lebhaft gefärbte Ionen, Gd^{+++} und Tb^{+++} sind wieder farblos, dann treten erneut lebhaft Färbungen auf, die Endglieder sind wieder farblos. Auch hier lassen sich deutlich zwei Gruppen erkennen; aber das Minimum der Farbigkeit liegt nicht, wie das des Magnetismus, beim Sm^{+++} , sondern beim Gd^{+++} und Tb^{+++} .

¹⁾ Die Figur sowie alle in dieser Abhandlung angegebenen Zahlen nach v. HEVESY, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, Berlin 1927, bzw. Abhandlung I.

²⁾ Über die Bedeutung der wagerechten Trennungsstriche vgl. Absatz VII.

Tabelle 1.
Farbe der 3wertigen Verbindungen.

	Oxyd	Ion
La	farblos	farblos
Ce	? ¹⁾	farblos
Pr	hellgrün	grün
Nd	lichtblau	rotviolett
Il	?	?
Sm	gelblich weiß	gelb
Eu	farblos? ²⁾	nahezu farblos (rosa)
Gd	farblos	farblos
Tb	farblos	farblos
Dy	farblos	gelb
Ho	gelb	gelb
Er	rosa	rosa
Tu	grünlich weiß	grün
Yb	farblos	farblos
Cp	farblos	farblos

c) Chemisches Verhalten. Besonders wesentlich aber erscheinen vom Standpunkte des Chemikers aus die Verbindungen, in denen nicht die normale Dreiwertigkeit vorhanden ist. Zu einem Vergleich wird man möglichst Reaktionen heranziehen, die für alle Elemente unter den gleichen Bedingungen³⁾ durchgeführt worden sind. Von derartigen Reaktionen sind untersucht:

1. Erhitzen der Oxyde bzw. Hydroxyde im Sauerstoffstrom bei normalem [oder auch erhöhtem]⁴⁾ Druck bei Rotglut führt beim Ce zu einem sehr beständigen, nahezu farblosen Dioxyd, beim Pr und Tb zu unbeständigen schwarzen höheren Oxyden, für

¹⁾ Über die Farbe des Ce_2O_3 läßt sich aus der Literatur ein sicheres Bild nicht gewinnen; vgl. z. B. GMELIN-KRAUT's Handbuch der anorganischen Chemie VI, 2, 127. Ce_2O_3 scheint um so heller zu sein, je reiner es ist; geringe Mengen CeO_2 färben grün. Das beste von FRIEDERICH u. SITTIG [Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 316] beschriebene Präparat war frisch gelb mit einem Stich ins Olivgrüne.

²⁾ Eu_2O_3 wird zwar meist als gelblichweiß beschrieben, die Färbung dürfte jedoch auf einen sehr geringen Tb-Gehalt zurückzuführen sein.

³⁾ So gilt die unter 2 angegebene Abstufung in der Reduzierbarkeit nur für Chloride und für die erwähnten milden Reduktionsbedingungen. Über die Abhängigkeit der Reduzierbarkeit vom Anion wird demnächst berichtet werden. Wenn man die Reduktionsbedingungen verschärft, z. B. Cer-Metall auf geschmolzenes $CeCl_3$ einwirken läßt, dann erhält man auch bei anderen Elementen niedere Halogenide, ebenso wie man aus $BaCl_2 + Ba$ ein Subchlorid des Ba darstellen kann. Diese Versuche sind durch den Angriff der Reaktionsmasse auf die Gefäßmaterialien erschwert; es gelang uns jedoch bereits, $LaCl_2$ und $CeCl_2$ in 80- bis 90%iger Reinheit darzustellen, worüber in Kürze berichtet werden wird. Über die Konstitution dieser Reduktionsprodukte können wir noch nichts aussagen.

⁴⁾ H. A. PAGEL u. P. H. M.-P. BRINTON, J. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), 42; leider haben die Verfasser Dy nicht untersucht.

die nur unter ganz bestimmten Bedingungen die Zusammensetzung MeO_2 erreicht werden kann. Bei den anderen Elementen tritt Reaktion nicht ein.

2. Erhitzender Trichlorid im Wasserstoffstrom war bishervom LaCl_3 bis zum GdCl_3 durchgeführt. Es reagierten nur EuCl_3 , aus dem sich leicht das verhältnismäßig beständige farblose EuCl_2 erhalten läßt, und SmCl_3 , das sich nur unter ganz besonderen Bedingungen zu einem unbeständigen, tiefgefärbten Dichlorid reduzieren läßt.

IV. Diese Ergebnisse vergleichbarer chemischer Reaktionen darf man nur dann zu einer Systematik benutzen, wenn man Aussagen über den inneren Aufbau der erhaltenen Produkte machen

Tabelle 2.
Elektronenanordnungen der Ionen.

Ion- quantenzahl	Elektronenanordnung										Magnetonen ¹⁾ nach WEISS	Bemerkungen
	1	2	3	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂			
Ba ⁺⁺									0		0	CeO ₂ : {beständig nahezu farblos Fluoritgitter
La ⁺⁺⁺									0		0	
Ce ⁺⁺⁺⁺									0		0 ²⁾	
Ce ⁺⁺⁺									1		11,4	PrO ₂ : {wenig beständig schwarz Fluoritgitter
Pr ⁺⁺⁺⁺									1		11,5 ³⁾	
Pr ⁺⁺⁺									2		17,3—17,8	
Nd ⁺⁺⁺									3		17,5—18,0	
Il ⁺⁺⁺									4		—	
Sm ⁺⁺⁺									5		7,0—8,0	
Sm ⁺⁺	2	8	18	2	6	10	6	2	6	20,2	SmCl ₂ : {wenig beständig tief rotbraun	
Eu ⁺⁺⁺							6		15,5—17,9			
Eu ⁺⁺							7			—	EuCl ₂ : {beständig farblos	
Gd ⁺⁺⁺							7			40,0—40,2		
Tb ⁺⁺⁺⁺							7			< 44,8 ⁴⁾	Tb ₄ O ₇ : {wenig beständig schwarz Fluoritgitter	
Tb ⁺⁺⁺							8			47,1 ⁴⁾		
Dy ⁺⁺⁺							9			52,2—53,0		
Ho ⁺⁺⁺							10			51,9—52,0		
Er ⁺⁺⁺							11			46,7—47,0		
Tu ⁺⁺⁺							12			35,6—37,5		
Yb ⁺⁺⁺							13			21,9—23,0		
Cp ⁺⁺⁺							14			0		
Hf ⁺⁺⁺⁺							14			0		

¹⁾ Es sind nur die Messungen von CABRERA u. ST. MEYER berücksichtigt.

²⁾ Unveröffentlichte Messung von H. U. v. VOGEL.

³⁾ Nach E. WEDEKIND, vgl. Abh. I, S. 184.

⁴⁾ Das von ST. MEYER, physikal. Z. 26 (1925), 53 gemessene Tb-Oxyd war braun, enthielt also etwas TbO_2 ; deshalb ist für Tb^{+++} nur der von CABRERA am Sulfat erhaltene Wert eingesetzt; der wesentlich niedrigere Magnetismus, den ST. MEYER fand, stellt einen Maximalwert für Tb^{+++} dar.

kann. Es scheint naheliegend anzunehmen, daß es sich bei den höheren Oxyden um Vierwertigkeit handelt, nicht um Superoxyde¹⁾, bei den Dichloriden um zweiwertige Ionen, nicht um Einlagerung von Metall²⁾, wie beim Ag_2F . Diese Annahme führt zu dem in Tab. 2 gegebenen Schema der Elektronenverteilung.

Diese Tabelle zeigt, daß die vorgeschlagene Annahme experimentell geprüft werden kann. Die Erfahrung spricht für ihre Richtigkeit. Einmal ist, genau wie das Schema verlangt, der Magnetismus der Dioxyde³⁾ — soweit er gemessen wurde — gleich dem der Trioxyde der vorhergehenden, der der Dichloride gleich dem der Trichloride der folgenden Elemente. Ferner zeigt der Umstand, daß die höheren Oxyde Fluoritgitter⁴⁾ besitzen, daß es sich wirklich um Verbindungen vom Typus MeO_2 handelt. Für die Dichloride konnte zwar für den bisher am genauesten untersuchten Fall des SmCl_2 der Gittertypus noch nicht festgestellt werden; hier spricht aber das Verhalten gegen Ammoniak sehr stark für die gemachte Annahme; denn die Ammoniakate des SmCl_2 sind denen des SrCl_2 sehr ähnlich.⁵⁾

V. Demnach dürften die gemachten Annahmen hinreichend gestützt sein, so daß man die Angaben der Tabelle 2 weiter auswerten darf. Es ergibt sich:

1. Die Elektronenkonfiguration des La^{+++} kommt außer bei den La-Verbindungen selbst noch zweimal in durchaus beständigen Verbindungen vor.

2. Die des Gd^{+++} erscheint außer beim Gd ebenfalls zweimal in einer beständigen und in einer weniger beständigen Verbindung.

3. Die Konfigurationen des dem La^{+++} folgenden Ce^{+++} und des dem Gd^{+++} vorhergehenden Eu^{+++} werden je einmal von Nachbar-elementen in unbeständigen tiefgefärbten Verbindungen erreicht.

Das chemische Verhalten berechtigt also zu folgenden Aussagen: Bevorzugt sind in erster Linie die Elektronenkonfigurationen des La^{+++} und Gd^{+++} , in zweiter Linie die des Ce^{+++} und Eu^{+++} .

¹⁾ Dieser Gedanke ist schon deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil die analogen Schwefelverbindungen tatsächlich Polysulfide sind; Näheres wird in Kürze mitgeteilt.

²⁾ Wie dies PRANDTL u. KÖGL annehmen, vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 265.

³⁾ Wie ST. MEYER, physikal. Z. 26 (1925), 53 bereits erkannt hatte.

⁴⁾ GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH, Osloer Akademie-Berichte Nr. 5 und 7 (1925), Nr. 2 (1926).

⁵⁾ Nicht denen des BaCl_2 , wegen der Lanthanidenkontraktion!

VI. Tabelle 2 legt aber noch einen anderen Gedanken nahe: Das Cp^{+++} steht vollkommen symmetrisch zum La^{+++} ; genau wie Ba^{++} und La^{+++} dieselbe Konfiguration haben, so auch Hf^{++++} und Cp^{+++} ; man könnte vermuten, daß es auch ein recht beständiges $YbCl_2$ ¹⁾ gäbe, das dann in gewisser Weise dem CeO_2 analog wäre. Versuche, über die in der folgenden Abhandlung mit W. SCHÜTH berichtet wird, haben die Richtigkeit dieser Annahme ergeben.²⁾ Während $DyCl_3$ und $ErCl_3$ vom Wasserstoff bei Rotglut in merklichem Umfange nicht angegriffen werden, läßt sich $YbCl_3$ sehr leicht zu $YbCl_2$ reduzieren. Dieses Dichlorid ist — in Analogie zum CeO_2 und $EuCl_2$ — recht beständig und nahezu farblos. Es ist ferner — wie Cp^{+++} — diamagnetisch. Sein Verhalten gegen NH_3 entspricht völlig dem der Erdalkalimetallhalogenide.³⁾

Es gibt also außer den ausgezeichneten Elektronenanordnungen des La^{+++} und Gd^{+++} noch eine weitere bevorzugte Konfiguration, die des Cp^{+++} .

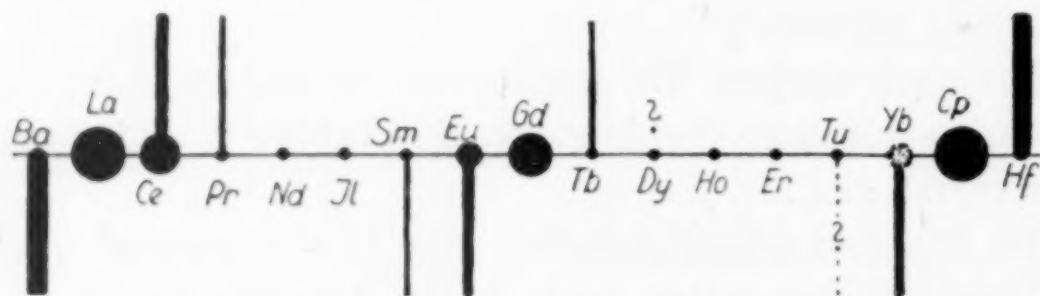


Fig. 2. Schematische Darstellung des Auftretens 2- und 4wertiger Verbindungen bei den seltenen Erden: Ein Strich oberhalb der Wagerechten bedeutet das Auftreten von 4-Wertigkeit, ein Strich nach unten 2-Wertigkeit. Die Dicke der Striche soll die Beständigkeit der Verbindungen veranschaulichen. Die Größe der Punkte gibt ein Maß für die Vorzugsstellung der einzelnen Elektronenkonfigurationen.

VII. Faßt man das in III—VI Ausgeführte zusammen, so wird man den obigen Ergebnissen, wie sie in Fig. 2 zusammengestellt

¹⁾ Vermutlich dürfte auch dem Yb^{+++} ein ähnliche Stellung zukommen wie dem Ce^{+++} , d. h. $TuCl_3$ sollte sich zu einem unbeständigen, tiefgefärbten Dichlorid reduzieren lassen; Tu -Präparate standen uns leider noch nicht zur Verfügung.

²⁾ Unabhängig von uns und zeitlich eher hat G. JANTSCH Verbindungen des Yb^{++} erhalten. Einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Prof. JANTSCH, die mir nach Abschluß dieser Untersuchung zugeing, entnehme ich: „Vorversuche haben uns gezeigt, daß sich Ytterbiumjodid ähnlich verhält wie Europiumjodid. EuJ_3 läßt sich nicht mehr aus $EuCl_3$ bzw. durch Entwässerung des wasserhaltigen Jodids darstellen, man erhält stets EuJ_2 . Eine diesbezügliche Mitteilung ist in den Monatsheften im Druck.“

³⁾ Die Ammoniakate stehen zwischen denen des $CaCl_2$ und $SrCl_2$.

sind¹⁾, besondere Bedeutung beizumessen haben. Dem Elektronenaufbau von La^{+++} , Gd^{+++} und Cp^{+++} kommt für die Systematik der seltenen Erden — wenn auch in abgeschwächtem Maße — eine ähnliche Bedeutung zu, wie den Edelgasen für das ganze periodische System. Man wird in Analogie zu diesem auf Grund des chemischen Verhaltens einteilen:

1. La^{+++}
2. Ce^{+++} Gd^{+++}
3. Tb^{+++} Cp^{+++} .

Atomtheoretisch ist die Sonderstellung von La^{+++} und Cp^{+++} ohne weiteres zu verstehen: La^{+++} hat Edelgaskonfiguration, bei Cp^{+++} ist die 4_f -Schale abgeschlossen; beide haben außerdem S-Terme²⁾, die — worauf mich Herr Prof. HUND hinwies — meist sehr tief liegen. Auch beim Gd^{+++} liegt ein S-Term vor, der wegen seiner hohen Multiplizität einen energetisch günstigen Symmetriecharakter haben dürfte, so daß auch hier die energetische Bevorzugung gegenüber den Nachbarelementen verständlich ist.

Dieser Einteilung entspricht völlig die Farbe: gerade die Ionen, denen eine ausgezeichnete Konfiguration zukommt, sind farblos; je weiter man sich von ihnen entfernt, um so tiefer werden die Färbungen. Gewiß ist der innere Zusammenhang zwischen Farbe und Elektronenanordnung gerade hier durchaus nicht durchsichtig, der Parallelismus zwischen den energetisch ausgezeichneten Zuständen und der Farblosigkeit ist aber doch auffällig.

Beim Magnetismus fallen beim La^{+++} und Cp^{+++} die Minima der Suszeptibilität mit den energetisch ausgezeichneten Konfigurationen zusammen, nicht aber beim Gd^{+++} . Man wird aber — zumindestens für chemische Zwecke — einer Einteilung auf Grund der Bindungsfestigkeit der Elektronen mehr Gewicht beizulegen haben, als auf Grund eines — nicht einmal völlig erfolgten — Ausgleiches der magnetischen Symmetrie.³⁾

¹⁾ Diese Art der Darstellung wurde zuerst von v. HEVESY gegeben; vgl. auch Abh. I.

²⁾ F. HUND, Z. Physik. **33** (1925), 855.

³⁾ Für Eu^{+++} ist theoretisch eigentlich Diamagnetismus zu erwarten. Vgl. dazu auch Abh. I, S. 188, Anm. 8.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1929.

Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. III.¹⁾

Ytterbiumdichlorid.

VON WILHELM KLEMM UND WILHELM SCHÜTH.²⁾

Mit 2 Figuren im Text.

Die in der vorstehenden Abhandlung dargelegten Überlegungen³⁾ machten es wahrscheinlich, daß von den Chloriden der Yttergruppe YbCl_3 leicht und vielleicht noch TuCl_3 schwierig mit Wasserstoff bei Rotglut reduzierbar seien. Die Versuche haben diese Annahme beim YbCl_3 in vollem Umfange bestätigt⁴⁾; gleichzeitig konnten wir zeigen, daß sich ErCl_3 und DyCl_3 in nennenswertem Umfange bei gleichen Bedingungen nicht reduzieren lassen. Wir hoffen, daß es uns auch möglich sein wird, Thuliumpräparate zu bekommen, um die Reduzierbarkeit von TuCl_3 zu untersuchen.

I. Ausgangsmaterial.

Präparate von Dy, Er und Yb standen uns durch die Liebenswürdigkeit des Freiherrn AUER v. WELSBACH zur Verfügung. Messungen des Magnetismus, die H. U. v. VOGEL⁵⁾ ausführte, zeigten, daß ihr Reinheitsgrad den von ST. MEYER und CABRERA untersuchten

Tabelle 1.

Magnetismus der Oxyde. (Magnetonen nach WEISS.)

	CABRERA	ST. MEYER	v. VOGEL
Dy_2O_3	52,2	53,0	52,0
Er_2O_3	47,0	46,7	46,5
Yb_2O_3	21,9	22,5	21,9

¹⁾ Abh. II vgl. vorstehend.

²⁾ Die vorliegende Untersuchung bildet einen Teil der Diplomarbeit von W. SCHÜTH, Hannover 1929.

³⁾ Vgl. Abh. II; ferner ist bereits in Abh. I, S. 183, Anm. 2 darauf hingewiesen, daß das Auftreten von Yb(II)-Verbindungen wahrscheinlich ist.

⁴⁾ Unabhängig von uns und zeitlich eher hat auch G. JANTSCH Yb(II)-Verbindungen erhalten.

⁵⁾ H. U. v. VOGEL, Dipl.-Arbeit Hannover 1929.

Präparaten gleicher Herkunft entsprach, d. h. Dy und Er waren praktisch rein; Yb dagegen enthielt noch etwa 5% Cp.^{1) 2)}

II. Reduktionsversuche an ErCl_3 und DyCl_3 .

0,8125 g Er_2O_3 wurden im Chlor-Chlorschwefelstrom chloriert und $2\frac{1}{2}$ Stunden zwischen 400 und 600°, $5\frac{1}{2}$ Stunden zwischen 600° und 700° im H_2 -Strom behandelt. Die Auswage (1,159 g; berechnet für ErCl_3 1,163 g) entsprach dem Trichlorid. Mit Wasser trat allerdings eine ganz geringfügige Gasentwicklung auf, die aber höchstens einem Reduktionsgrad von 1% entsprechen würde und wahrscheinlich von dem Präparat eingeschlossenes bzw. adsorbiertes Gas darstellt.

Die Ergebnisse beim DyCl_3 waren völlig analog; wegen des niedrigen Schmelzpunktes des DyCl_3 wurde nicht mit Chlor-Chlorschwefel chloriert, sondern das Chlorid wurde nach den Angaben von KLEINHEKSEL und KREMERS³⁾ durch Entwässerung des Chloridhydrates im HCl -Strom unter vermindertem Druck dargestellt.

III. Ytterbiumdichlorid.

A. Darstellung. Bei einem Vorversuch chlorierte man zunächst 0,971 g Yb_2O_3 im Quarzschiffchen im Chlor-Chlorschwefelstrom, verdrängte nach dem Abkühlen das Cl_2 durch CO_2 und füllte das Rohr mit H_2 , der elektrolytisch entwickelt, durch Pt-Asbest bei 500° vom O_2 befreit und durch mehrere lange Gefäße mit festem KOH und P_2O_5 in üblicher Weise scharf getrocknet wurde. Die Temperatur wurde dann unter dauerndem Durchleiten von H_2 langsam auf 600—620° und nach 6 Stunden eine halbe Stunde lang auf 850—900° gesteigert. Das erhaltene Präparat war bis auf kleine Teile geschmolzen und ganz schwach grau gefärbt, nahezu farblos. Die Gewichtszunahme lag etwas unter dem für das Dichlorid berechneten Wert, da das Präparat nicht ganz oxydfrei war. Es ent-

¹⁾ Vgl. ST. MEYER, Physik. Z. 26 (1925), 478.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Herr Reg.-Rat Dr. BEUTHE, Charlottenburg, hatte die große Freundlichkeit, das von uns verwendete Sm_2O_3 und Yb_2O_3 röntgenographisch zu untersuchen und erhielt folgendes Ergebnis: Sm_2O_3 : 0,8% (0,6—1,0) Eu, 0,3% (0,1—0,5) Gd. Yb_2O_3 : 8% (6—10) Cp, 1% (0,7—1,3) Tu, 0,1% (0,06—0,15) Er, 0,02% (0,01—0,03) Dy. Der Gehalt an Verunreinigungen wurde aus der Intensität der L-Linien dieser Elemente geschätzt. Die maximalen Fehlergrenzen sind hinter den geschätzten Werten in Klammern gesetzt. Der Gehalt des Yb_2O_3 an Cp_2O_3 ist also noch etwas größer, als ST. MEYER angibt. Wir möchten Herrn Dr. BEUTHE auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

³⁾ KLEINHEKSEL u. KREMERS, Journ. Am. chem. Soc. 50 (1928), 964.

wickelte mit verdünnter Säure sehr lebhaft H_2 und enthielt 28,9% Cl (berechnet für $YbCl_2$ 29,0%). Das Präparat kam also bereits dem Dichlorid in seiner Zusammensetzung sehr nahe, hatte aber offenbar bei der hohen Temperatur etwas mit dem Gefäßmaterial reagiert.

Bei weiteren Versuchen wurde grundsätzlich ebenso verfahren, aber die Temperatur nur bis auf 580—640° gesteigert. Die Reduktionszeit war meist 10—12 Stunden, weil sich dies zeitlich (über Nacht) besonders bequem einrichten ließ.¹⁾ Als zwei typische Experimente seien genannt:

Präparat 2 wurde bei 600—630° 9 Stunden lang reduziert. Das Präparat stellte darnach eine nahezu farblose, ganz schwach gelbroststichige, gesinterte Masse dar. 0,690 g Yb_2O_3 lieferten 0,856 g Reaktionsprodukt (berechnet für $YbCl_2$ 0,854 g), 0,372 g davon ergaben 18,1 cm³ H_2 bei 22° und 763 mm, entsprechend 1,51 mg H_2 (berechnet 1,53 mg) und 0,440 g AgCl, entsprechend 29,3% Cl (berechnet 29,0%). Das Präparat war also etwa 98%ig; es wurde zur magnetischen Messung benutzt.

Präparat 3: 0,646 g Yb_2O_3 lieferten nach der Chlorierung und 10stündiger Reduktion bei 550° 0,797 g eines gleichmäßig ganz schwach rötlichen, gesinterten Reaktionsproduktes (ber. 0,799 g). Dieses Präparat diente zur Dichtemessung; es wurde nach der Bestimmung im Pyknometer zersetzt und lieferte aus 0,745 g 36,5 cm³ H_2 bei 21° und 753 mm, entsprechend 3,02 mg H_2 (ber. 3,07). Daraus berechnet sich der Reduktionsgrad zu 98%.

Der Reduktionsgrad war also sogar noch etwas größer, als dem Yb-Gehalt entspricht; offenbar ist auch etwas $CpCl_3$ reduziert worden.²⁾

B. Verhalten in wäßriger Lösung. $YbCl_2$ löst sich ohne merkliche Zersetzung und, wenn es oxydfrei ist, vollkommen zu einer gelb gefärbten Lösung in Wasser auf; geringe Oxydmengen äußern sich durch das Auftreten von dunkel gefärbten unlöslichen Teilchen. Diese gelben Lösungen zersetzen sich auf Zugabe von

¹⁾ Versuche darüber, wie weit sich die Reduktionszeit verkürzen läßt, haben wir noch nicht ausgeführt.

²⁾ Grundsätzlich scheinen von allen seltenen Erden Dihalogenide herstellbar zu sein (vgl. Abh. II, S. 3, Anm. 3); durch das Überwiegen von Yb wird offenbar die Reduktion von Chloriden anderer Erden erleichtert; vgl. dazu auch Abh. I, S. 181, Anm. 3), sowie ferner die Erleichterung der Bildung von $Pr_2S_3 \cdot S$ durch Gegenwart von Ce [W. BILTZ, Z. anorg. Chem. 71 (1911), 436].

Säuren, auch Essigsäure, schnell unter Wasserstoffentwicklung. Enthalten die Präparate Oxyd, so tritt vorübergehend nach dem Ansäuern eine schwache Violettfärbung ein.

Aus der gelben Lösung fällt NH_3 einen flockigen, hellgefärbten Niederschlag; Na_2SO_4 -Lösung gibt eine weiße, amorphe Fällung, wobei gleichzeitig etwas Gasentwicklung auftritt; Kaliumchromatlösung fällt einen ebenfalls amorphen gelben Niederschlag. In allen Fällen löste sich der Niederschlag in verdünnter Essigsäure; die nähere Untersuchung steht noch aus.

C. Messungen. Wegen der Kostbarkeit des Materiales wurden die Messungen nur so genau durchgeführt, wie es notwendig war, um die Ergebnisse grundsätzlich sicherzustellen; insbesondere wurde auf Parallelmessungen an frisch hergestellten Präparaten verzichtet, um jede unnötige Gefährdung des Materiales zu vermeiden.

1. Magnetismus. Der Magnetismus wurde, wie bereits oben erwähnt ist, mit einem 98%igen Präparat bestimmt, wobei eine Apparatur benutzt wurde, die der von E. WEDEKIND¹⁾ beschriebenen entsprach. Die Arbeitsweise ist aus Abhandlung I²⁾ zu ersehen.

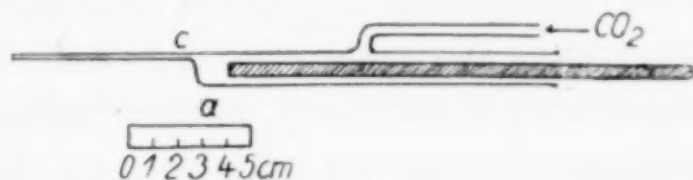


Fig. 1.

Zum Pulvern und Einfüllen der Substanz wurde eine wesentlich einfachere Apparatur benutzt als früher; die Anregung zu dieser Einrichtung verdanken wir Herrn Prof. V. M. GOLDSCHMIDT. An ein Glasrohr von etwa 10 mm lichter Weite, das an der einen Seite offen blieb, war das Meßröhrchen angeschmolzen (vgl. Fig. 1). Ein seitliches Ansatzrohr erlaubte, einen lebhaften Strom von CO_2 durch das Rohr zu schicken und so das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Das Präparat wurde an die mit *a* bezeichnete Stelle gebracht, von *b* aus mit einem starken, scharfkantig abgeschnittenen Glasstab fein gepulvert und dann in das Röhrchen übergeschüttet. Es wurde so jeder Verlust vermieden. Nach dem Einfüllen wurde bei *c* abgeschmolzen.

¹⁾ E. WEDEKIND, Z. angew. Chem. 41 (1928), 771.

²⁾ Die dort gegebenen Molekularsuszeptibilitäten χ_M sind um eine Zehnerpotenz zu hoch angegeben; die Magnetonenzahlen werden davon nicht berührt.

Die Suszeptibilität χ pro Gramm wurde wie üblich nach der Formel¹⁾:

$$\chi = \frac{F_{\text{YbCl}_2}}{F_{\text{Hg}}} \cdot \frac{2,58 \cdot 10^{-6}}{\rho_{\text{YbCl}_2}}$$

berechnet, wobei bedeuten: F_{YbCl_2} die bei einer bestimmten Stromstärke auf das YbCl_2 ausgeübte Zugkraft des Magneten in Milligramm, F_{Hg} die Zugkraft auf das gleiche Volumen Hg; $-2,58 \cdot 10^{-6}$ die magnetische Suszeptibilität von Quecksilber pro Kubikzentimeter und ρ die scheinbare Dichte von YbCl_2 .

Tabelle 2 gibt die Ergebnisse.

Tabelle 2.
Magnetische Messungen.

Amp.	$F_{\text{YbCl}_2} + F_{\text{Glas}}$	$F_{\text{Hg}} + F_{\text{Glas}}$	F_{Glas}	F_{YbCl}	F_{Hg}	ρ	χ
1,0	+ 0,024	- 0,138	- 0,017	+ 0,041	- 0,121	2,14	+ 0,41
2,0	+ 0,094	- 0,540	- 0,080	+ 0,174	- 0,460	2,14	+ 0,45

Der Paramagnetismus ist also sehr gering. Die Beimengung an — vermutlich paramagnetischem — CpCl_2 dürfte den χ -Wert um 1—2 Einheiten der ersten Dezimale erhöht haben; Zehntelprozente von Verunreinigungen an Tu und Er²⁾ würden vollauf genügen, um den restlichen Paramagnetismus zu erklären, so daß reines YCl_2 mit größter Wahrscheinlichkeit als diamagnetisch anzusprechen ist.

2. Verhalten gegen Ammoniak. Beim SmCl_2 ³⁾ war gefunden worden, daß die Ammoniakate denen des SrCl_2 sehr ähnlich sind; allerdings war dort das Bild verwischt, weil während der Anlagerung und des Abbaues merkliche H_2 -Entwicklung auftrat, so daß das Präparat schließlich nur noch 33% Dichlorid enthielt. Wir hofften, bei dem gegen Wasser wesentlich beständigeren YbCl_2 diese Zersetzung vermeiden zu können; leider ist dies, wie wir vorausschicken möchten, auch hier nicht ganz gelungen.

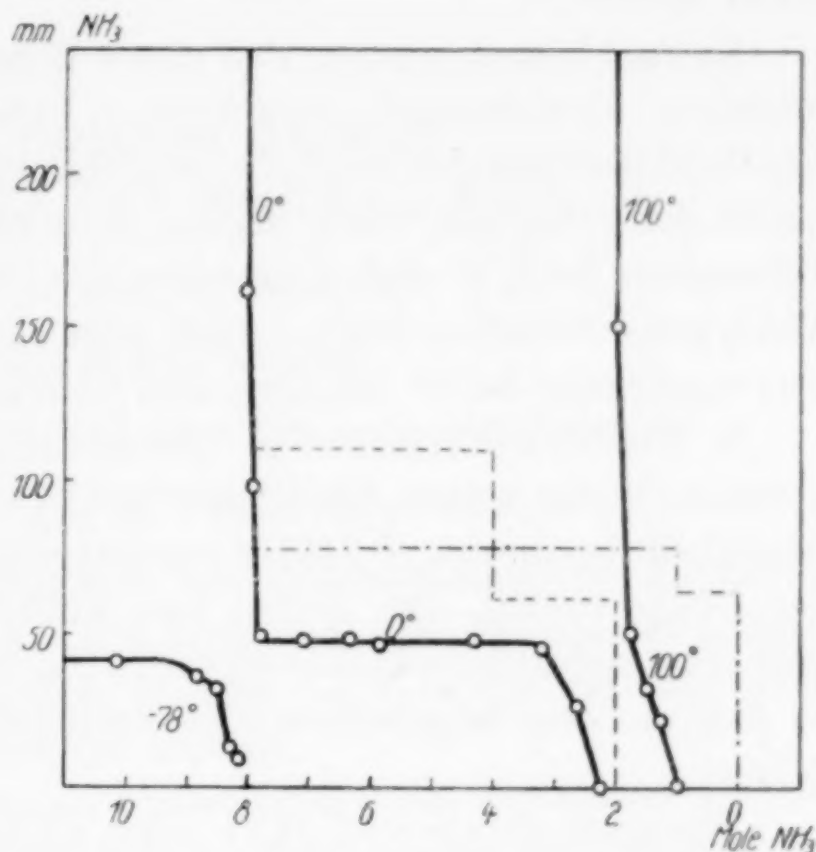
Nach den bei -78 , 0 und 100° aufgenommenen Isothermen (vgl. Fig. 2) schien es allerdings, als ob gar keine Zersetzung eingetreten wäre: der Druckabfall bei 8 Molen ist recht scharf, der bei 2 Molen bei 0° nur wenig verwischt, bei 100° wieder recht scharf.

¹⁾ Die Korrekturglieder für den Einfluß der Luft sind fortgelassen.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: die tatsächlich vorhanden sind, vgl. S. 353, Anm. 2.

³⁾ Vgl. Abh. I.

Das Präparat sah, solange ein Überschuß von NH_3 vorhanden war, lebhaft rotgelb bis rot gefärbt aus; das Octammin hatte eine rotgelbe Farbe¹⁾, die etwas heller war als die von JCl_3 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; das Diammin ist gelb, etwas heller als Chromat; das Monammin schließlich ist noch heller gefärbt. Das Auftreten von 2 Phasen ließ sich während des Abbaues bei 0° zwischen 8 und 2 Molen NH_3 deutlich an dem Nebeneinander von gelben und roten Teilen erkennen.

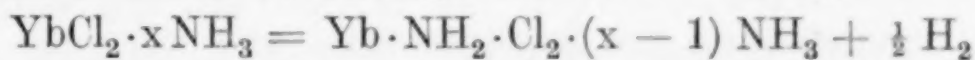
Fig. 2. $\text{YbCl}_2/\text{NH}_3$.

Diese Farbverhältnisse erinnern an die beim Kupfersulfat gefundenen; wie nachstehend zusammengestellt ist, nehmen bei beiden die Färbungen vom wasserfreien Salz über das Hydrat zum Ammoniakat zu:

	wasserfrei	Hydrat	Ammoniakat
CuSO_4	farblos	hellblau	dunkelblau
YbCl_2	„	gelb	rotgelb

Leider zeigte die Analyse nach beendetem Abbau, daß doch etwas Zersetzung eingetreten war; sie betrug nach Beendigung des Abbaues bei 0° etwa 20%; nach dem Abbau bei 100° entsprach der Reduktionswert sogar nur noch 72% Dichlorid.

Es ist also auch hier, wohl gemäß der Gleichung:



Zersetzung eingetreten; wenn trotzdem die Druckabfälle bei 8, 2 und 1 Mol scharf ausfielen, so ist dies offenbar dadurch zu erklären, daß auch das Aminchlorid $\text{Yb} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_2$ Ammoniak anlagert und daß eine ziemlich genaue Kompensation eintritt.

Es wird notwendig sein zu versuchen, ob sich an anderen Halogeniden des Yb(II) die Zersetzung ganz wird vermeiden lassen;

¹⁾ Es fällt auf, daß sowohl das tiefdunkel-gefärbte SmCl_2 , wie auch das nahezu farblose YbCl_2 ein gelbgefärbtes höchstes Ammoniakat geben. Die Farbe ist allerdings dort mehr braun-, hier mehr rotstichig.

immerhin sind die Ergebnisse auch hier eindeutig und berechtigen zu der Aussage, daß Ammoniakate mit 8, 2 und 1 Mol NH_3 gebildet werden.

Es darf betont werden, daß dieses Ergebnis vollständig den theoretischen Erwartungen entspricht. Unter Berücksichtigung der Lanthanidenkontraktion sollten die Eigenschaften des YbCl_2 zwischen denen des SrCl_2 und CaCl_2 liegen. Nun bildet CaCl_2 8-, 4-, 2- und 1-Ammine; SrCl_2 8- und 1-Ammine; mit den Molzahlen 8, 2, 1 liegt YbCl_2 genau zwischen ihnen. Auch zeigt Fig. 2 außerdem, daß die Zersetzungsdrukke bei 0° bei allen drei Chloriden etwa die gleichen sind.

3. Dichtebestimmung. Nach der im hiesigen Laboratorium üblichen Weise wurde die Dichte bei 25° mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt. 0,7457 g verdrängten 0,1182 g Petroleum von der Dichte 0,8060. Die Dichte von YbCl_2 bei 25° beträgt demnach 5,08, das Molekularvolumen 48 cm³. Es ist dem des SmCl_2 gleich, so daß die dort angestellten Überlegungen auch hier ohne weiteres gelten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das YbCl_2 alle die Eigenschaften zeigt, die man erwarten sollte, wenn es ein wahres Dichlorid mit dem Elektronenaufbau des Cp^{+++} ist. Verglichen mit SmCl_2 ist YbCl_2 viel leichter darzustellen und gegen NH_3 und namentlich H_2O wesentlich beständiger; damit ist im Einklang, daß SmCl_2 tief gefärbt, YbCl_2 farblos ist. Es dürfte in vielen Beziehungen dem EuCl_2 sehr nahe stehen.

Die Bedeutung dieses Ergebnisses ist bereits in der vorhergehenden Abhandlung hervorgehoben worden, so daß eine nochmalige Besprechung an dieser Stelle nicht erforderlich erscheint.

Dem Freiherrn AUER VON WELSBACH danken wir herzlich für die Überlassung der wertvollen Präparate, Herrn Prof. W. BILTZ für die Bereitstellung der Institutsmittel und wertvolle Ratschläge. Die Apparatur für die magnetischen Messungen wurde vom Chemiesonderausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle aufrichtig danken möchten.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1929.

Das reziproke Salzpaar



Von A. und H. BENRATH.

Mit 8 Figuren im Text.

Im Anschluß an die Arbeit über das reziproke Salzpaar



haben wir auf Veranlassung und mit Unterstützung der Asociación de Productores de Salitre de Chile begonnen, auch das analoge kaliumhaltige System zu untersuchen, weil bei der Verarbeitung des Caliche unter Umständen Kaliumnitrat auftritt.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, auf Grund der Isothermen bei 0, 25, 50, 75 und 100° die Polythermen der Randsysteme und des Innensystems zu konstruieren. Für die Arbeitsmethode gilt das früher Gesagte. Nur ist im allgemeinen länger gerührt worden, besonders weil sich in den Systemen, die Magnesiumsulfat enthalten, das Gleichgewicht manchmal erstaunlich langsam einstellt.

Die Polythermen von zweien der vier Randsysteme liegen vor. Das System $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ist erschöpfend von E. CORNEC und H. HERING²⁾ und das System $\text{MgSO}_4\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ von W. SCHRÖDER³⁾ bearbeitet worden.

Die Polytherme des Systems $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ist von J. D'ANS⁴⁾ und von S. M. LEVI⁵⁾ aufgestellt worden. Da in diesen Arbeiten aber nur der Verlauf der Zweisalzlinien festgelegt wurde, so mußten sie ergänzt werden. Über das System $\text{KNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ liegen einige Angaben von FR. FROWEIN und von E. v. MÜHLEND AHL⁶⁾ vor, die aber zur Konstruktion der Polytherme nicht ausreichen.

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 257.

²⁾ E. CORNEC u. H. HERING, Caliche 7 (1925).

³⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. im Druck.

⁴⁾ J. D'ANS, Kali 9 (1915), 193.

⁵⁾ S. M. LEVI, Z. phys. Chem. 106 (1923), 93.

⁶⁾ FR. FROWEIN u. E. v. MÜHLEND AHL, Z. angew. Chem. 39 (1926), 1488.

Wir mußten also bei allen Temperaturen die Randsysteme $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und das Innensystem bearbeiten. Die Polythermen erhält man dann durch Interpolation der vorhandenen Werte. Wenn es nötig ist, müssen noch einzelne wichtige Umwandlungspunkte ermittelt werden.

Als übersichtlichste graphische Darstellung haben wir die von E. JÄNECKE herrührende gewählt, und zwar für die Randsysteme die x - m -Darstellung, für die Innensysteme die a - b - m -Darstellung in Quadratkoordinaten. m bedeutet die Verdünnung, d. h. die Anzahl von Molen Wasser, die auf 1 Mol des Salzes entfällt, x und $100-x$ die Komponenten des Mischungsverhältnisses der beiden Salze, a und $100-a$ diejenigen der Anionen, b und $100-b$ diejenigen der Kationen. Als Abkürzung für Dreisalzpunkt wurde 3 SP, für Schönit Sch., für Leonit L. gewählt.

I. Die Isotherme bei 25°.

Bearbeitet von HANNA BENRATH und H. WAZELLE.

A. Die Randsysteme.

Das Randsystem $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist aus der Arbeit von CORNEC und HERING übernommen worden. Bei der Überprüfung des Randsystems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ stellte sich heraus, daß in dem Zweisalzpunkt $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq} \text{-Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$ auch das Hexahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ aq}$ beständig ist, daß also in allernächster Nähe von 25° ein nonvarianter Punkt liegt. Die Randsysteme $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden neu bearbeitet. Die älteren Arbeiten sollen später bei der Besprechung der Polythermen berücksichtigt werden.

Tabelle 1 gibt die Versuchsergebnisse für das System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, Fig. 1 die x - m -Darstellung dieser Werte. Tabelle 2 gibt die Versuchsergebnisse für das System $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Fig. 2 deren x - m -Darstellung.

Tabelle 1.

Das System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Nr.	Rührdauer (Tage)	Gewichtsprocente		<i>x-m</i> -Darstellung		Dichte	Feste Phase
		Mg(NO ₃) ₂	KNO ₃	<i>x</i>	<i>m</i>		
Lösung.							
1	10	42,0	—	100	11,37	1,394	Mg(NO ₃) ₂ · 6 aq
2	20	40,49	3,98	93,22	10,54	1,431	„
3	16	39,3	7,67	87,6	9,75	1,462	„
4	18	38,02	8,75	85,6	9,86	1,453	„
5	20	37,2	8,63	85,5	10,23	1,438	„

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Rührdauer (Tage)	Gewichtsprocente		<i>x-m</i> -Darstellung		Dichte	Feste Phase
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	KNO_3	<i>x</i>	<i>m</i>		
6	55	26,09	10,18	77,8	15,65	1,320	KNO_3
7	16	25,58	10,66	76,5	15,74	1,319	"
8	13	18,73	12,41	67,3	20,35	1,265	"
9	12	14,02	15,76	54,9	22,59	1,221	"
10	8	10,06	17,84	43,49	25,65	1,221	"
11	12	8,93	19,0	39,05	25,99	1,202	"
12	18	5,98	21,40	30,74	26,4	1,202	"
13	18	3,52	23,85	16,75	28,46	1,198	"
14	10	0,0	27,49	0,0	29,62	1,194	"
Bodenkörper.							
4		52,8	0,07	99,9	7,3		
5		54,72	0,56	99,2	6,7		
9		4,0	89,4	5,75	0,9		
10		2,52	91,9	3,67	0,65		
11		0,87	94,73	1,26	0,51		
13		0,55	95,05	0,79	0,51		

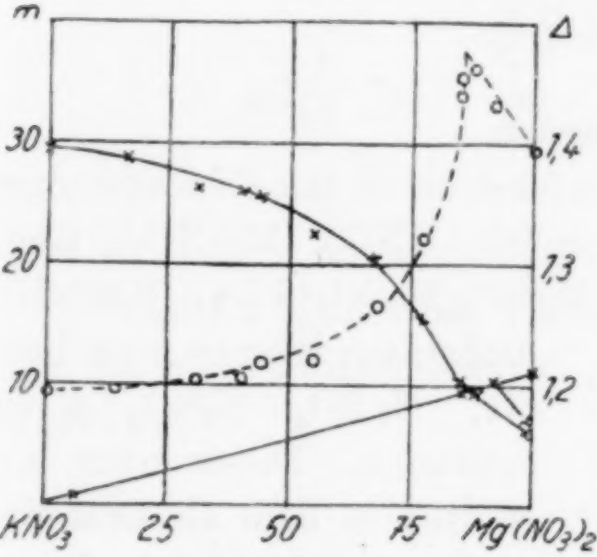


Fig. 1.

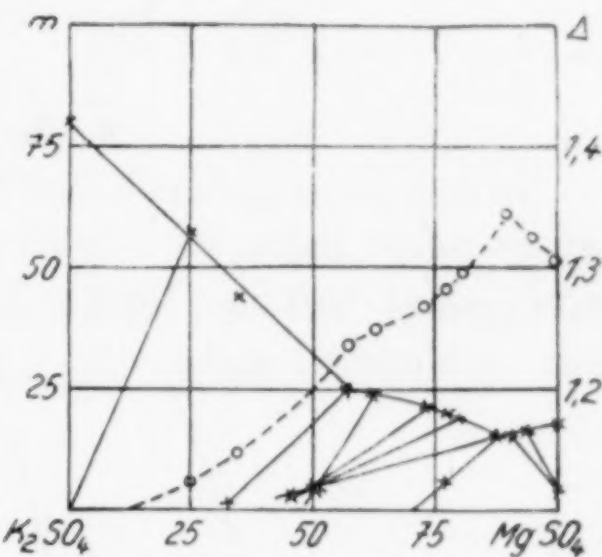


Fig. 2.

Tabelle 2.

Das System $\text{MgSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Nr.	Rührdauer (Tage)	Gewichtsproz.		<i>x-m</i> -Darstellung		Dichte	Feste Phase
		MgSO ₄	K ₂ SO ₄	<i>x</i>	<i>m</i>		
Lösung							
1	15	26,65	—	100	18,42	1,305	MgSO ₄ · 7 aq
2	79	26,61	2,11	94,7	16,97	1,324	„
3	79	26,61	3,4	91,84	16,28	1,331	„
4	21	26,26	4,93	88,25	15,51	1,346	MgSO ₄ · 7 aq + Sch.
5	21	26,11	4,21	88,56	15,72	1,346	„
6	79	26,02	4,90	88,56	15,72	1,348	„
7	14	20,96	7,04	81,2	18,65	1,296	Schönit
8	25	20,32	7,32	80,1	19,08	1,294	„
9	76	18,66	7,59	78,1	20,61	1,282	„
10	29	17,02	9,18	73,0	21,15	1,267	„
11	55	14,28	9,89	67,7	24,03	1,249	„

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Rühdauer (Tage)	Gewichtsproz.		<i>x-m</i> -Darstellung		Dichte	Feste Phase
		MgSO ₄	K ₂ SO ₄	<i>x</i>	<i>m</i>		
12	15	12,66	11,06	62,46	25,16	1,239	Sch. + K ₂ SO ₄
13	15	12,62	10,99	62,5	25,28	1,236	"
14	18	12,60	10,94	62,24	25,36	1,226	"
15	75	5,05	10,85	40,29	44,84	1,149	K ₂ SO ₄
16	10	2,60	10,86	25,74	57,2	1,123	"
17	30	0,0	10,75	0,0	80,2	1,088	"
Bodenkörper.							
2		47,6	1,3	99,8	7,15		
3		47,2	1,5	97,5	7,1		
4		26,59	43,79	46,7	3,49		
5		39,93	17,88	76,3	5,39		
6		35,95	25,87	66,86	4,74		
8		26,98	41,06	48,78	3,86		
9		28,46	41,06	48,71	3,86		
11		29,0	43,3	49,89	3,35		
12		23,19	53,42	38,6	2,6		
13		9,26	80,6	14,16	1,33		
14		19,55	59,77	32,9	2,32		
16		0,0	9,3	0,0	0,27		

B. Das Innensystem.

In dem Innensystem haben wir zunächst die in den Randsystemen auftretenden Salze zu erwarten, nämlich KNO₃, Mg(NO₃)₂·6 aq, K₂SO₄, MgSO₄·6 aq, MgSO₄·7 aq, MgSO₄·K₂SO₄·6 aq (Schönit).

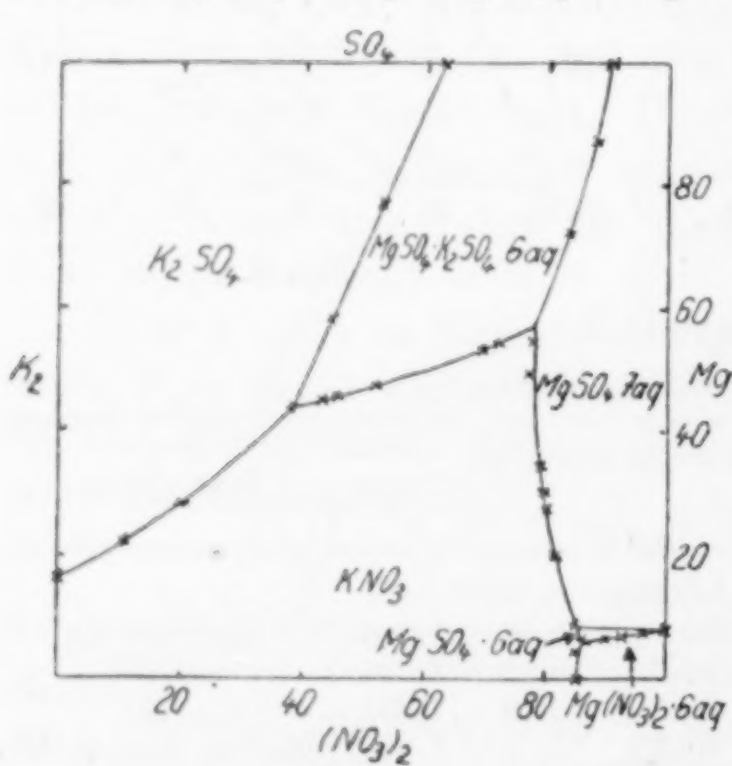


Fig. 3a.

Außerdem könnte noch Leonit, MgSO₄·K₂SO₄·4 aq existieren. Dieser wäre am ehesten in dem als Dreisalzpunkt KNO₃-MgSO₄·7 aq-Schönit bezeichneten Punkt 4 in Tabelle 3 zu erwarten. Als aber die diesem Punkte entsprechende Lösung auf reinen Leonit gegeben wurde, wandelte sich dieser in Schönit um, und es blieb als Bodenkörper ein Gemisch von KNO₃, MgSO₄·7 aq und Schönit, was mikroskopisch

und analytisch festgestellt wurde. Das Existenzgebiet des Leonits beginnt also oberhalb von 25°.

Das Magnesiumsulfathexahydrat hat bei 25° ein kleines Existenzfeld. Es konnte mit Sicherheit bei den Punkten 12, 13, 14 und 18

nachgewiesen werden. Die Abgrenzung dieses Feldes gegen das des Heptahydrats ist aber sehr schwierig. Wir haben uns mit einer Extrapolation geholfen.

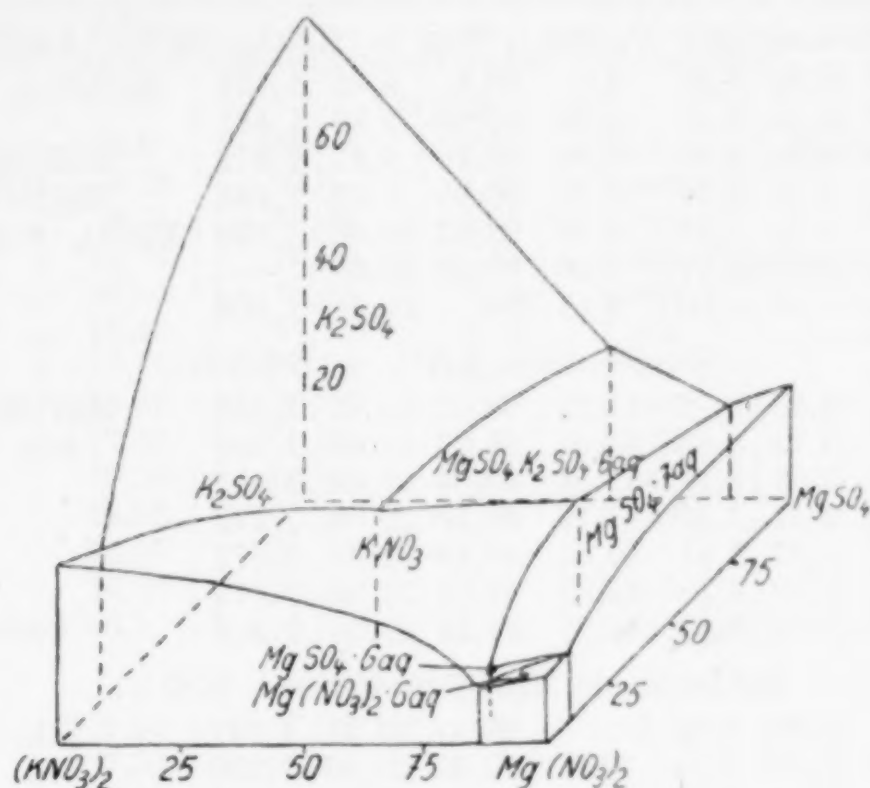


Fig. 3 b.

Tabelle 3 gibt die Versuchsergebnisse für das Innensystem, Fig. 3a die *a-b*-Darstellung, Fig. 3b die *a-b-m*-Darstellung nach JÄNECKE.

Tabelle 3.

Das Innensystem.

Nr.	Gewichtsprocente				<i>a-b-m</i> -Darstellung			Dichte	Feste Phase
	SO ₄	(NO ₃) ₂	Mg	K ₂	<i>a</i> (SO ₄)	<i>b</i> (Mg)	<i>m</i>		
Zweisalzzlinie MgSO ₄ · 7aq (MgSO ₄ · 6aq) — Schönit, KNO ₃ .									
1	23,13	—	5,28	1,88	100	90,00	16,08	1,355	MgSO ₄ · 7aq + Schönit
2	20,30	3,05	5,06	2,18	89,55	88,13	16,35	1,348	„
3	15,83	8,29	4,71	2,98	71,10	83,49	16,37	1,325	„
4	12,83	12,37	4,45	3,92	57,22	78,42	15,82	1,332	3 SP(KNO ₃)
5	12,05	13,42	4,42	4,06	53,65	77,80	15,71	1,340	MgSO ₄ · 7aq + KNO ₃
6	10,82	14,79	4,41	3,97	48,52	78,05	15,80	1,337	„
7	7,55	18,98	4,50	3,66	33,93	79,77	15,65	1,327	„
8	6,57	20,59	4,58	3,60	29,18	80,33	15,33	1,330	„
9	6,16	21,42	4,67	3,61	27,06	80,48	15,05	1,332	„
10	5,09	23,73	4,78	3,75	21,68	80,33	14,24	1,343	„
11	4,72	24,32	4,89	3,46	20,03	81,93	14,19	1,350	„
12	2,24	32,95	5,99	3,36	8,05	85,08	10,66	1,438	3 SP(MgSO ₄ · 6aq)
13	2,21	33,47	6,09	3,32	7,85	85,42	10,40	1,431	„
14	1,79	36,35	6,55	3,30	5,98	86,45	9,27	1,471	3 SP(Mg(NO ₃) ₂ · 6aq)

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Gewichtsprozent				a-b-m-Darstellung			Dichte	Feste Phase
	SO ₄	(NO ₃) ₂	Mg	K ₂	a(SO ₄)	b(Mg)	m		
Zweisalzzlinie Mg(NO ₃) ₂ · 6aq — KNO ₃ , MgSO ₄ · 6aq.									
15	0,00	37,15	6,24	3,39	0,0	85,6	9,86	1,453	Mg(NO ₃) ₂ · 6aq + KNO ₃
16	0,97	37,09	6,46	3,40	3,28	85,90	9,36	1,481	„
17	1,79	36,35	6,55	3,30	5,98	86,45	9,27	1,471	3 SP(MgSO ₄ · 6aq)
18	1,91	35,22	6,71	2,20	6,52	90,65	9,65	1,448	Mg(NO ₃) ₂ · 6aq +
19	1,97	34,87	6,79	1,76	6,79	92,52	10,06	1,439	MgSO ₄ · 6aq (MgSO ₄ · 7aq)
20	1,98	34,00	6,90	0,87	7,00	96,20	10,60	—	„
21 ¹⁾	2,27	33,27	7,10	0,00	8,11	100	10,91	1,403	„
Zweisalzzlinie KNO ₃ — Schönit.									
22	12,83	12,37	4,45	3,92	51,22	78,42	15,82	1,332	3 SP(MgSO ₄ · 7aq)
23	11,11	12,41	3,73	4,86	53,61	71,13	17,50	1,308	Sch. + KNO ₃
24	11,08	12,44	3,66	5,11	53,54	69,65	17,45	1,317	„
25	8,67	12,56	2,41	7,22	47,10	51,80	20,06	1,272	„
26	8,05	12,54	1,97	8,11	45,31	43,88	20,80	1,272	„
27	7,88	12,49	1,89	8,19	44,83	42,59	21,14	1,277	„
28 ²⁾	7,73	12,60	1,69	8,83	44,27	38,15	21,06	1,262	3 SP(K ₂ SO ₄)
Zweisalzzlinie K ₂ SO ₄ — Schönit, KNO ₃ .									
29	16,17	—	2,55	4,95	100	62,48	25,22	1,237	Sch. + K ₂ SO ₄
30	12,25	4,77	2,16	6,04	76,8	53,45	25,80	1,236	„
31	8,90	9,46	1,90	7,22	57,8	45,8	23,65	1,248	„
32	7,76	12,62	1,70	8,80	44,24	38,32	21,00	1,262	3 SP(KNO ₃)
33	7,73	12,54	1,68	8,83	44,3	38,1	21,20	1,262	„
34	7,69	12,65	1,69	8,85	44,26	38,02	20,97	1,262	„
35	4,37	14,37	0,79	10,06	28,19	20,25	24,22	1,235	K ₂ SO ₄ + KNO ₃
36	3,21	14,96	0,41	10,73	21,70	10,94	25,50	1,226	„
37 ³⁾	2,30	15,45	0,00	11,62	16,10	0,00	26,32	1,210	„

II. Die Isotherme bei 50°.

Bearbeitet von HANNA BENRATH.

A. Die Randsysteme.

Von den vier Randsystemen sind das System KNO₃-K₂SO₄-H₂O von E. CORNEC und H. HERING⁴⁾ und das System MgSO₄-Mg(NO₃)₂-H₂O von W. SCHRÖDER⁵⁾ erschöpfend bearbeitet worden. Die beiden anderen Systeme, für die in der Hauptsache die Zweisalzpunkte vorliegen, wurden von neuem untersucht.

Tabelle 4 gibt die Versuchsergebnisse für das System KNO₃-Mg(NO₃)₂-H₂O, Fig. 4 die *x-m*-Darstellung, Tabelle 5 gibt die Versuchsergebnisse für das System MgSO₄-K₂SO₄-H₂O, und Fig. 5 die *x-m*-Darstellung.

¹⁾ Punkt übernommen aus Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 268.²⁾ Mittel von 32, 33 und 34.³⁾ Übernommen von CORNEC u. HERING, l. c.⁴⁾ E. CORNEC u. H. HERING, l. c.⁵⁾ W. SCHRÖDER, l. c.

Tabelle 4.
Das System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

Nr.	Gewichtsprocente		<i>x-m</i> -Darstellung		Dichte	Feste Phase
	Mg(NO ₃) ₂	KNO ₃	<i>x</i>	<i>m</i>		
Lösung.						
1	45,44	0,0	100	9,90	1,416	Mg(NO ₃) ₂ · 6aq
2	42,50	8,32	87,4	8,33	1,462	„
3	42,26	9,71	85,55	8,01	1,479	„
4	40,77	14,74	79,00	7,11	1,494	Mg(NO ₃) ₂ · 6aq + KNO ₃
5	40,47	15,02	78,60	7,12	1,505	„
6	37,03	15,40	76,60	8,12	1,459	KNO ₃
7	35,68	15,19	76,18	8,66	1,463	„
8	35,86	15,45	76,00	8,50	1,455	„
9	30,88	17,55	70,60	9,72	1,413	„
10	26,18	19,36	64,83	10,91	1,361	„
11	14,12	28,36	40,43	13,56	1,316	„
12	10,59	32,07	31,03	13,80	—	„
13	4,44	39,37	13,32	13,90	1,318	„
14 ¹⁾	0,0	46,1	0,0	13,14	1,315	„
Bodenkörper.						
3	53,34	2,09	97,20	6,69		
4	50,45	7,32	90,42	6,24		
5	37,38	27,09	65,62	4,99		
7	12,38	69,51	19,51	2,21		
8	8,68	79,02	13,02	1,52		

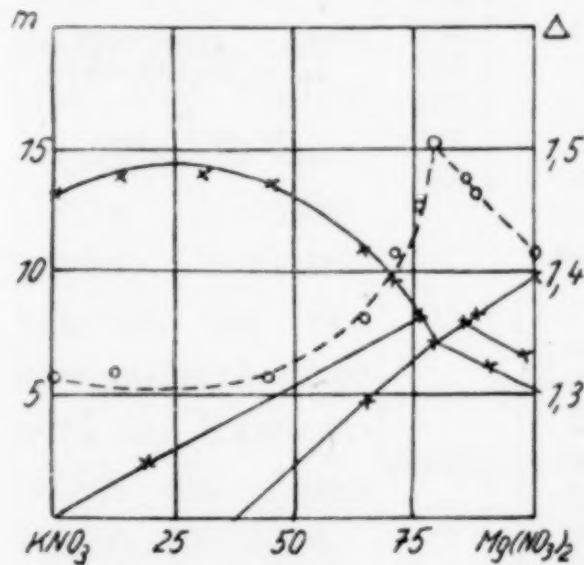


Fig. 4.

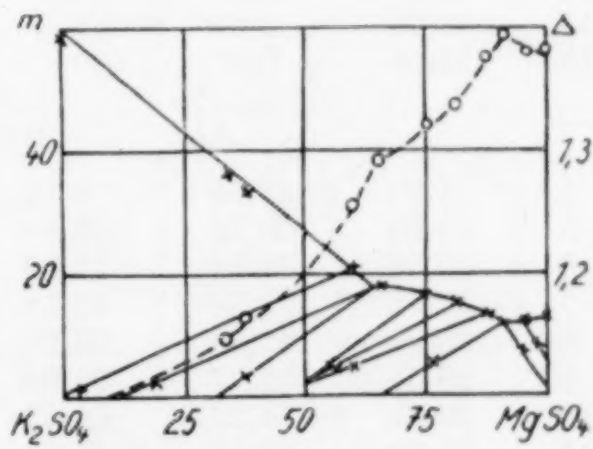


Fig. 5.

Magnesiumsulfatheptahydrat existiert bei 50° nicht. Es geht als Bodenkörper unter der gesättigten Lösung in das Hexahydrat über.

Der Ansicht von S. M. LEVI²⁾, daß sich der Schönit oberhalb von 50° in den Leonit verwandele, können wir nicht beistimmen. Nach unseren Beobachtungen tritt in dem ganzen Bereich des Doppelsalzes nur Leonit als Bodenkörper auf, gleichgültig, ob man von den

1) Übernommen von CORNEC u. HERING, l. c.
2) S. M. LEVI, l. c.

Komponenten oder von fertig gebildetem Schönit ausgeht. Sogar unter der Lösung des Zweisalzpunktes Leonit-Kaliumsulfat wandelt sich der Schönit in Leonit um. Man darf sich allerdings nicht mit einer Rührdauer von einigen Stunden zufrieden geben, sondern muß unter Umständen mehrere Wochen lang rühren. Ein Schönitfeld ist jedenfalls bei 50° nicht vorhanden.

Tabelle 5.

Das System $\text{MgSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Nr.	Gewichtsprocente		<i>x-m</i> -Darstellung		Dichte	Feste Phase
	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	<i>x</i> (MgSO ₄)	<i>m</i>		
Lösung.						
1	0,0	14,14	0,0	58,85	1,087	K ₂ SO ₄
2	5,05	14,13	34,10	36,53	1,146	„
3	5,95	14,34	37,70	33,53	1,162	„
4	13,86	13,47	59,80	20,95	1,255	„
5	17,02	12,95	65,55	18,05	1,293	K ₂ SO ₄ + L.
6	16,90	13,23	64,87	17,97	1,291	„
7	17,36	13,06	65,66	16,12	1,290	Leonit
8	21,28	10,32	74,86	16,12	1,322	„
9	24,39	8,14	81,20	15,04	1,337	„
10	28,59	5,98	87,40	13,39	1,370	„
11	29,31	5,57	88,40	13,13	1,375	„
12	32,28	4,21	91,62	11,92	1,397	L. + MgSO ₄ · 6aq
13	32,43	4,40	91,40	11,92	1,391	„
14	32,76	2,60	94,79	12,52	1,380	MgSO ₄ · 6aq
15	33,50	0,0	100	13,26	1,383	„
Bodenkörper.						
4	1,99	87,61	3,18	1,11		
5	11,26	70,12	18,86	2,09		
6	20,59	49,61	37,50	3,63		
7	27,12	35,35	52,58	4,92		
8	28,08	32,89	55,24	5,14		
9	29,57	32,77	56,60	4,82		
10	30,51	24,27	64,53	6,40		
11	31,70	28,22	61,85	5,24		
12	40,67	18,58	76,00	5,95		
13	43,81	5,53	94,35	7,29		
14	44,33	1,32	97,95	8,35		

B. Das Innensystem.

Tabelle 6 gibt die Versuchsergebnisse, Fig. 6a dieselben in der *a-b*-Darstellung, Fig. 6b in der *a-b-m*-Darstellung.

Besonders schwierig war es, das Kieseritfeld zu umrahmen. Ganz abgesehen davon, daß sich der Kieserit nur sehr langsam absetzt, wächst die Schwierigkeit dadurch, daß sich aus magnesiumnitrat-

reichen Lösungen auch Kaliumnitrat und Magnesiumsulfathexahydrat als feine, schwer filtrierbare Trübungen abscheiden, die Kieserit vortäuschen. Erschwerend kommt noch dazu, daß das Hexahydrat zu Überschreitungen neigt und der Kieserit sich nur langsam in Hexahydrat verwandelt, so daß man manchmal wochenlang braucht, bis er sich völlig gewässert hat.

Ob Langbeinit, $2 \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, bei 50° auftritt, konnten wir nicht mit Sicherheit nachweisen. Auch gibt der Verlauf der Kurven dafür keine Anhaltspunkte. Die Extrapolation aus den übrigen Isothermen wird das Existenzgebiet des Langbeinit festlegen.

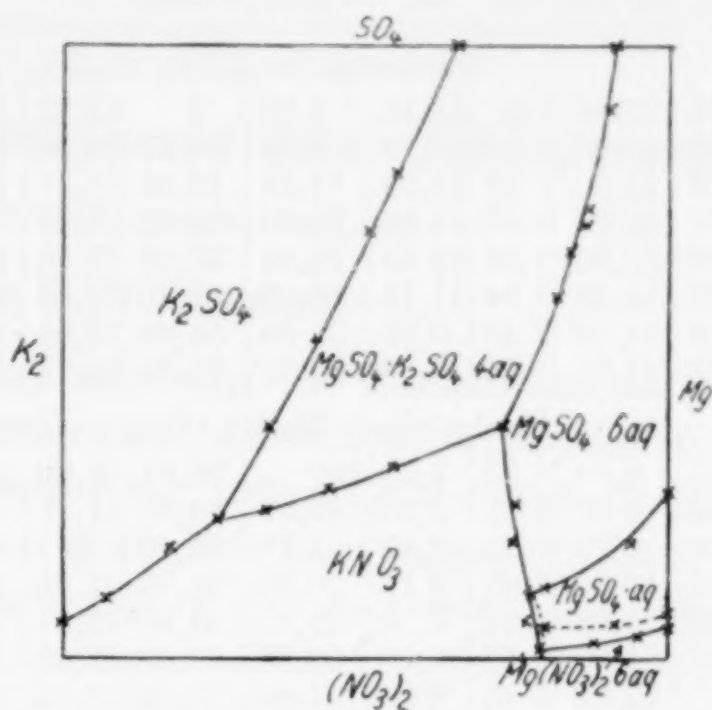


Fig. 6 a.

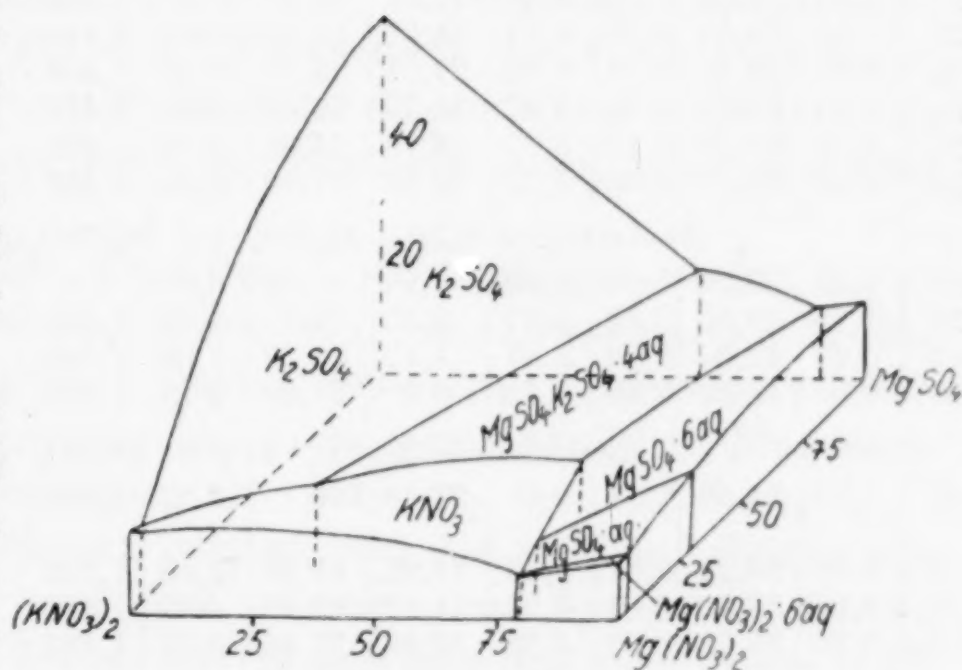


Fig. 6 b.

Tabelle 6.
Das Innensystem.

Nr.	Gewichtsprozente				<i>a-b-m</i> -Darstellung			Dichte	Feste Phase
	SO ₄	(NO ₃) ₂	Mg	K ₂	<i>a</i> (SO ₄)	<i>b</i> (Mg)	<i>m</i>		
Zweisalzzlinie K ₂ SO ₄ -Leonit.									
1	20,76	0,0	3,42	5,87	100	65,21	18,01	1,292	K ₂ SO ₄ + Leonit
2	15,56	5,56	2,79	7,20	78,22	55,41	18,51	1,278	„
3	13,77	7,87	2,57	7,91	69,27	51,04	18,24	—	„
4	10,30	12,39	2,18	9,36	51,77	42,30	17,67	1,284	„
5	7,93	16,86	1,83	11,19	37,77	34,51	15,82	1,301	„
6	5,35	22,88	1,50	13,96	23,19	25,67	13,03	—	3 SP(KNO ₃)

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	Gewichtsprozent				a-b-m-Darstellung			Dichte	Feste Phase
	SO ₄	(NO ₃) ₂	Mg	K ₂	a SO ₄	b (Mg)	m		
Zweisalzzlinie KNO ₃ -K ₂ SO ₄ , Leonit.									
7	1,33	27,04	0,0	18,15	6,00	0	12,82	1,341	K ₂ SO ₄ + KNO ₃
8	2,13	25,90	0,40	16,79	9,59	7,13	13,16	1,338	„
9	3,89	24,00	1,03	14,98	17,28	18,15	13,31	1,338	„
(6)	5,35	22,88	1,50	13,96	23,19	25,67	13,03	—	3 SP (Leonit)
10	5,57	22,80	1,98	12,54	23,97	33,67	13,13	1,338	Leonit + KNO ₃
11	6,37	22,40	2,54	11,14	26,89	42,30	12,96	1,347	„
12	7,72	21,89	3,43	9,05	31,30	54,89	12,54	1,346	„
13	10,51	22,39	5,16	6,08	37,70	73,00	10,71	1,409	3 SP(MgSO ₄ · 6aq)
Zweisalzzlinie MgSO ₄ · 6aq — Leonit, KNO ₃ .									
14	28,19	0,0	6,53	1,93	100	91,51	12,00	1,394	Leonit + MgSO ₄ · 6aq
15	24,78	3,80	6,32	2,26	89,37	89,90	12,11	1,391	„
16	19,76	9,27	5,92	2,89	73,28	86,90	12,31	—	„
17	18,98	10,30	5,85	3,11	70,35	85,75	12,23	1,382	„
18	17,84	11,92	5,74	3,59	65,87	83,60	12,01	1,389	„
19	15,88	14,37	5,59	4,00	58,73	81,75	11,89	1,388	„
20	10,75	22,02	5,15	6,10	37,66	72,84	10,65	1,403	3 SP(KNO ₃)
(13)	10,51	22,39	5,16	6,04	37,11	73,40	10,66	1,408	„
21	10,37	22,64	5,19	6,04	37,11	73,40	10,66	1,410	KNO ₃ + MgSO ₄ · 6aq
22	9,74	23,44	5,17	6,07	34,90	73,20	10,62	1,414	„
23	7,83	26,36	5,28	6,03	27,71	73,72	10,29	1,404	„
24	7,08	27,70	5,38	5,93	24,79	74,48	10,08	1,414	„
25	5,42	30,33	5,47	5,97	18,75	74,60	9,74	1,427	„
26	3,30	35,70	6,06	5,72	10,66	77,40	5,48	1,462	3 SP(MgSO ₄ · aq)
Zweisalzzlinie KNO ₃ -MgSO ₄ · aq, Mg(NO ₃) ₂ · 6aq.									
27	1,84	37,78	6,06	5,82	5,91	77,00	8,32	—	KNO ₃ + MgSO ₄ · aq
28	1,16	40,50	6,45	5,77	3,57	78,25	7,56	1,494	„
29	0,47	42,60	6,66	5,81	1,41	78,62	7,08	1,519	3 SP(Mg(NO ₃) ₂ · 6aq)
30	0,0	43,37	6,38	5,75	0,0	78,80	7,12	1,500	KNO ₃ + Mg(NO ₃) ₂ · 6aq
Zweisalzzlinie MgSO ₄ · 6aq — MgSO ₄ · aq.									
31	7,20	24,56	6,64	0,0	27,48	100	12,52	1,358	MgSO ₄ · 6aq + MgSO ₄ · aq
32	5,30	29,24	6,64	1,41	18,95	93,80	10,95	1,392	„
33	3,66	34,70	6,19	4,94	11,97	80,10	8,82	1,456	„
(26)	3,30	35,70	6,06	5,72	10,66	77,40	8,48	1,482	3 SP(KNO ₃)
Zweisalzzlinie MgSO ₄ · aq — Mg(NO ₃) ₂ · 6aq.									
34	1,64	36,74	7,62	0,0	5,44	100	9,57	1,429	MgSO ₄ · aq + Mg(NO ₃) ₂ · 6aq
35	1,20	38,42	7,42	1,38	4,22	94,60	8,88	1,437	„
36	0,91	39,89	7,06	3,22	2,36	87,53	8,20	—	„
(29)	0,47	42,6	6,66	5,31	1,41	78,62	7,08	1,519	3 SP(KNO ₃)
Metastabile Zweisalzzlinie Mg(NO ₃) ₂ · 6aq — MgSO ₄ · 6aq.									
37	1,44	42,08	6,80	5,82	4,24	78,93	6,88	1,528	3 SP(KNO ₃)
38	1,76	38,67	7,38	2,13	5,54	91,67	8,42	1,454	Mg(NO ₃) ₂ · 6aq + MgSO ₄ · 6aq
39	2,55	38,37	7,79	0,0	8,32	100	9,22	1,428	„

Aachen, anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1929.

Zum Aufbau der β -Phase von Silber-Zinklegierungen.

Mit 4 Figuren im Text.

Von B. G. PETRENKO.

Es ist bekanntlich sehr schwierig, die Zusammensetzung einer metallischen Verbindung in binären Legierungen zu bestimmen, wenn die Verbindung beim Übergang der Legierung aus dem flüssigen in den festen Zustand sich nicht in Kristallen singulärer Zusammensetzung ausscheidet, sondern sowohl mit dem einen, als auch mit dem anderen Metall feste Lösungen bildet.¹⁾

Im System Mg-Cd, das nach zwei Methoden (der Methode der elektrischen Leitfähigkeit²⁾ und der thermischen Analyse³⁾ erforscht worden ist, gilt das Vorhandensein der Verbindung MgCd, die mit ihren Komponenten über der Verwandlungstemperatur eine ununterbrochene Reihe von festen Lösungen bildet, als unbestreitbar erwiesen.

Allein sorgfältige thermische und mikrographische Untersuchungen dieses Systems, die von W. HUME-ROTHERY und S. W. ROWELL (Oxford⁴⁾) ausgeführt wurden, bestätigten keineswegs das Vorhandensein der Verbindung MgCd und einen ähnlichen Diagrammtypus für diese Legierungen.

Es muß hier bemerkt werden, daß bis zu den Arbeiten von W. HUME-ROTHERY und S. W. ROWELL das System Mg-Cd das einzige bimetallische System war, in dem man eine nichtdissoziierende chemische Verbindung beider Metalle gefunden hatte, umgeben von einer kontinuierlichen Reihe isomorpher Mischungen.

Da nach der Arbeit der genannten Autoren der zuerst von GRUBE angegebene Typus des Zustandsdiagrammes einer Legierung von 2 Metallen fraglich erscheint, so ist von besonderem Interesse die Frage nach dem Zustandsdiagramm der β -Phase bei Silber-

¹⁾ A. WESTGREN u. G. PHRAGMEN, Koll.-Ztschr. **36** (1925), 86—91; G. TAMMANN, Metallographie. Dritte Aufgabe (1923), S. 250.

²⁾ URASOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **73** (1912), 31.

³⁾ GRUBE, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72.

⁴⁾ Zitiert nach dem Bericht aus der Z. Metallkunde, 20. Jahrg. (1928), 196. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 184.

Zinklegierungen, wo G. PETRENKO auf Grund von Daten einer thermischen Analyse annahm, daß das Zinkmonoargentid, AgZn , sich in der sogenannten β -Phase der festen Lösungen nach dem von GRUBE für das System MgCd ¹⁾ angegebenen Typus bildete.

CARPENTER²⁾, der gleichfalls auf dem Wege der thermischen Analyse das System von Ag mit Zn studiert hat, bestätigt das Vorhandensein einer β -Phase der Lösungen, leugnet aber die Anwesenheit eines monoargentiden Zinkes.

Gegenwärtig kann man, nachdem WESTGREN und PHRAGMEN das System Ag-Zn mit X-Strahlen untersucht haben, das Vorhandensein der Verbindung AgZn für erwiesen halten.³⁾

Allein die Frage nach dem Typus des Zustandsdiagrammes der β -Phase bleibt offen; wenigstens läßt sich eine Lösung dieser Frage in der Arbeit von G. PETRENKO nicht finden.

Wenn AgZn eine nicht dissoziierende chemische Verbindung wäre, so würde der Übergangspunkt aus dem flüssigen in den kristallinen Zustand durch das völlige Fehlen eines Intervalls gekennzeichnet sein und auf dem Zustandsdiagramm wäre dies durch ein Zusammenfließen der Linien — liquidus solidus — in dem entsprechenden Punkte ausgedrückt.

Aus der Arbeit des genannten Verfassers geht dies nicht mit voller Deutlichkeit hervor, was daraus zu ersehen ist, daß das Ende der Kristallisation auf dem Zustandsdiagramm durch eine punktierte Linie ausgedrückt ist.

Ferner erscheint die Erklärung der Umwandlung der β -Phase in einem kristallinen Zustande hypothetisch, da auf den Abkühlungskurven nur die Haltepunkte beobachtet werden, auf dem Zustandsdiagramm aber die nicht beobachteten Intervalle angenommen sind. Für den angenommenen Typus des Zustandsdiagrammes der β -Phase spricht das Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungsmuster, die in einer Temperatur, höher als die der Umwandlung, abgeschreckt wurden.⁴⁾

Innerhalb der β -Phase besitzt eine Konzentration, die 50 Atomprozenten Zink entspricht, das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit und ebenso das Maximum des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes.

¹⁾ G. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 297.

²⁾ H. C. H. CARPENTER, Intern. Z. Metallographie **3** (1913), 145.

³⁾ Phil. Mag. **1** (1925), 321.

⁴⁾ G. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 395.

Andererseits aber zeigen, nach einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von G. PETRENKO, die Diagramme der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes für die angelassenen Legierungen der entsprechenden Konzentration diese Verbindung (AgZn) nicht, sondern weisen bloß auf das Vorhandensein fester Lösungen hin.¹⁾

Im Hinblick auf alles oben Gesagte schien es mit nicht ein müßiges Unternehmen zu sein, aufs neue durch eine thermische Analyse dieses System im Gebiete der Konzentrationen der β -Phase zu untersuchen.

In der hier vorliegenden Arbeit sind aus später anzugebenden Gründen außer den Beobachtungen an den Abkühlungskurven auch die der Erhitzungskurven vermerkt worden.

Sehr oft haben die Abkühlungskurven infolge von Unterkühlung ein Aussehen, das nicht dem wirklichen Charakter des Kristallisations- und Umwandlungsprozesses in einem festen Zustand entspricht, besonders in den Fällen, wo die Unterkühlung nicht sehr groß ist.²⁾ Bei einer geringen Unterkühlung der Legierung um $1-2^\circ$, die nicht selten mit dem Thermoelement schwer zu erfassen ist, zeigen die Abkühlungskurven, die ein Intervall von $3-4^\circ$ haben, bei der Beobachtung bloß einen Haltepunkt.

Um den Einfluß der Unterkühlung zu eliminieren, muß man nicht nur die Abkühlungskurve der betreffenden Legierung beobachten, sondern auch die Erhitzungskurve, worauf G. TAMMANN³⁾ hingewiesen hat.

Für jede Beobachtung wurde in einem Probierrohr aus Graphit eine Einwage der Legierung von 30 g geschmolzen, wobei, um das Abbrennen des Zinks zu verringern, nach der Einschmelzung der geforderten Zinkmenge feines Kohlenpulver in das Probierrohr geschüttet wurde, worauf man das Silber hinzufügte. Die Auflösung des Silbers wurde in kleinen Portionen bemerkt bei langsam steigender Temperatur der Schmelze, und jede neue Portion wurde nach völliger Schmelzung der vorhergehenden eingetragen, was durch ein sorgfältiges Mischen der Schmelze mit einem Quarzstäbchen festgestellt wurde. Nach der Auflösung der notwendigen Silberkonzentration ließ man eine Überhitzung der Legierung eintreten um 40° höher

¹⁾ Vorläufige Mitteilung in der Sitzung der Petersburger Chem. Ges. am 6. Februar 1914 [vgl. Protokoll Nr. 46 (1914), S. 175].

²⁾ WITTORF, Theorie der Legierungen (1909), S. 183—290, russisch.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **37** (1903) 448.

als die Schmelztemperatur. Diese Art der Zubereitung der Legierungskonzentration ergibt den geringsten Verlust an flüchtigerem Metall.¹⁾

Die Erhitzung geschah in einem elektrischen Ni-Cr-Ofen. Die Ablesung erfolgte aller 10 Sekunden, bei langsamerer Temperaturänderung aller 20 Sekunden. Die Erhitzungsgeschwindigkeit wird durch ein Lampenrheostat reguliert. Das Thermoelement Pt-Rd wurde nach den Schmelztemperaturen der reinen Metalle Sn, Zn, Sb und Ag kalibriert. Nach der Beendigung der Versuche zeigte die Analyse der Legierungskonzentrationen, nachdem das Silber nach der Methode von VOLHARD titriert worden war, daß das Zink im Mittel um 0,4% abgebrannt war.

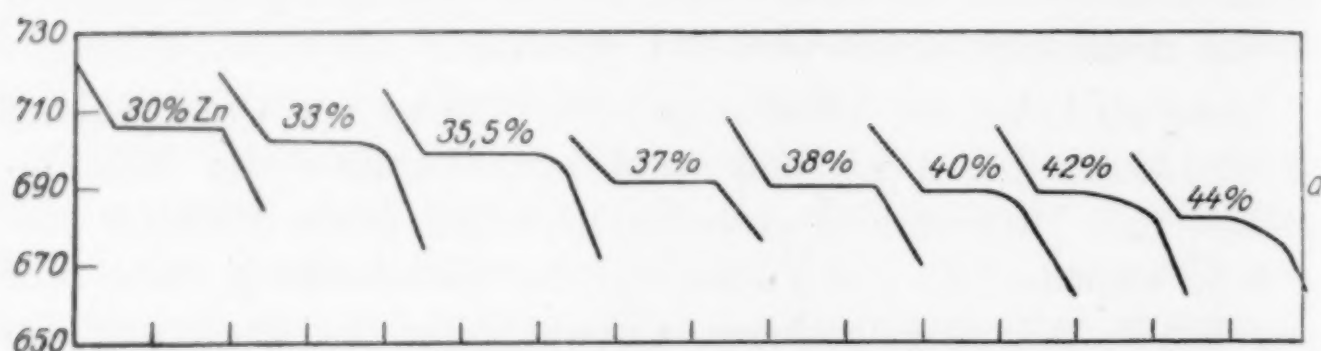


Fig. 1a. Die Abkühlungskurven (Schmelzung).

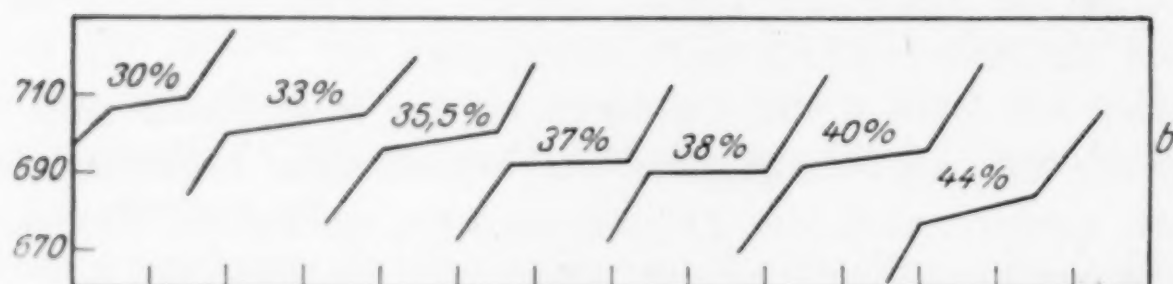


Fig. 1b. Die Erhitzungskurven (Schmelzung).

Tabelle 1.

Kristallisation				Schmelzung		
Gew.-% Zn	Temp. des Beginns der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall	Anfangs-temperatur	Endtemperatur	Intervall
30	706	706	—	706	709	3°
33	702	699	3°	700	705	5°
35,3	699	696	3°	696	700	4°
37	691	691	—	692	693	1°
38	690	690	—	690	690	—
40	689	685	4°	691	695	4°
42	688	682	6°	—	—	—
44	682	676	6°	677	684	7°
Bei der Abkühlung				Bei der Erhitzung		

¹⁾ O. BAUER u. M. HANSEN, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen (1927).

Auf den Kurven, die der Konzentration von 30—44% Zink entsprechen, sehen wir sowohl bei der Abkühlung als auch bei der Erhitzung eine folgerechte Veränderung der Kristallisationsintervalle. Allein die Größe der Intervalle wird in der Erhitzungskurve mit größerer Deutlichkeit beobachtet.

Fig. 2 Schmelzungsdiagramm.

daß liquidus und solidus sich bei der Konzentration berühren, die der Verbindung AgZn entspricht, wobei letztere ohne Zersetzung schmilzt.

Auf den Erhitzungskurven aber werden die Temperaturintervalle mit größerer Deutlichkeit erkannt.

Gemäß der Tabelle 2 verfügen die Konzentrationen des 37 und 40%igen Zn bei der Umwandlung im festen Zustande über die größten Intervalle, nämlich 7—8°. Zu gleicher Zeit wird bei 38%

Zn ein Intervall von 4° beobachtet. Mit anderen Worten: Im kristallinen Zustande nähern sich einander beide solidi der Konzentration von 38% Zn, ohne sich zu berühren, wie das auf dem Diagramm (Fig. 4) des Umwandlungszustandes der β -Phase im festen Zustande zu ersehen ist.

Tabelle 2.

Die Umwandlung in den kristallinen Zustand

Gew.-% Zn	t° der Umwandlung	Zeit	t° der Umwandlung	Intervall
30	240	70''	282—282	—
33	240	160''	279—279	—
35,5	240,7	180''	281—281	—
37	263	140''	283—290	7°
38	264	140''	288—292	4°
40	280	100''	291—299	8°
42	278	90''	295—	—
44	273	60''	293	—

Bei der Abkühlung

Bei der Erhitzung

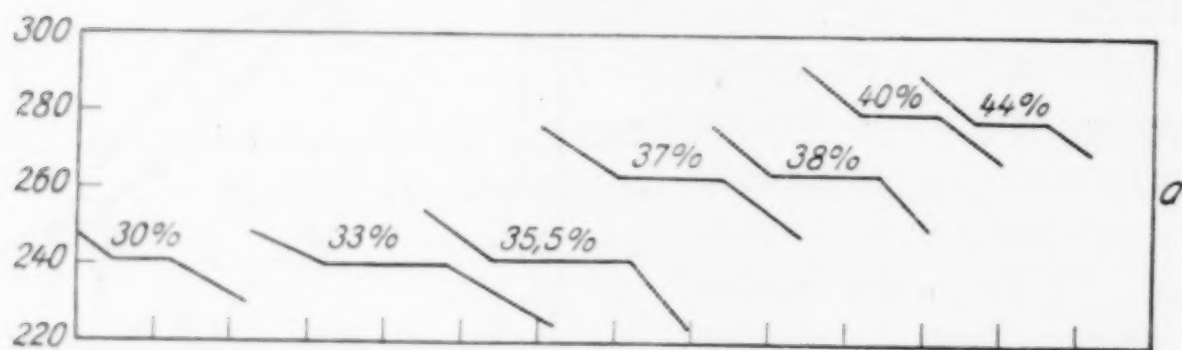


Fig. 3a. Die Abkühlungskurven (Umwandlung).

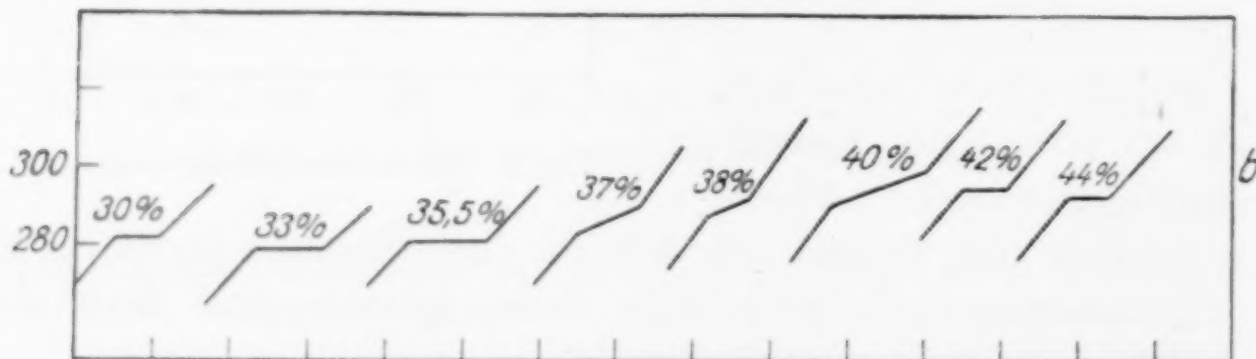


Fig. 3b. Die Erhitzungskurven (Umwandlung).

Es erhebt sich nun die Frage nach der Erklärung dieser Art der Umwandlung. Nach der Hypothese von BORELIUS¹⁾, der beim Studium der Umwandlungen der Legierungen im kristallinen Zustande auf die Möglichkeit hinwies, daß in den Mischkristallen ein Gleichgewicht bestehe zwischen einer geordneten und ungeordneten Verteilung der Atome, könnte man annehmen, daß wir im Falle der Silber-Zinklegierung in der β -Phase ein Beispiel des Überganges der

¹⁾ BORELIUS, Ann. d. Phys. 86 (1928), 291.

geordneten in die ungeordnete Verteilung besitzen. Die erste ist mit dem Vorhandensein einer nichtdissoziierten chemischen Verbindung verknüpft; die zweite wird durch ihre Dissoziation hervorgerufen. Allein die Umwandlung der β -Phase des Systems Ag-Zn steht im Gegensatz zu den Umwandlungen, die H. BORELIUS, CH. JOHANNSEN und J. O. LINDE bei den Legierungen in den Systemen Cu-Au, Cu-Pd und Cu-Pt¹⁾ beobachtet haben. Nach BORELIUS geht die geordnete Verteilung der Atome bei der Erhitzung bis zur Höhe der Umwandlungstemperatur in eine ungeordnete Atomverteilung über. Bei der Umwandlung der β -Phase aber entspricht der Temperatur unterhalb der Umwandlung eine ungeordnete, oberhalb des Umwandlungspunktes eine geordnete Atomverteilung. Inwieweit diese Erklärung das Richtige trifft, wird eine fernere Untersuchung dieses Systems zu zeigen haben.

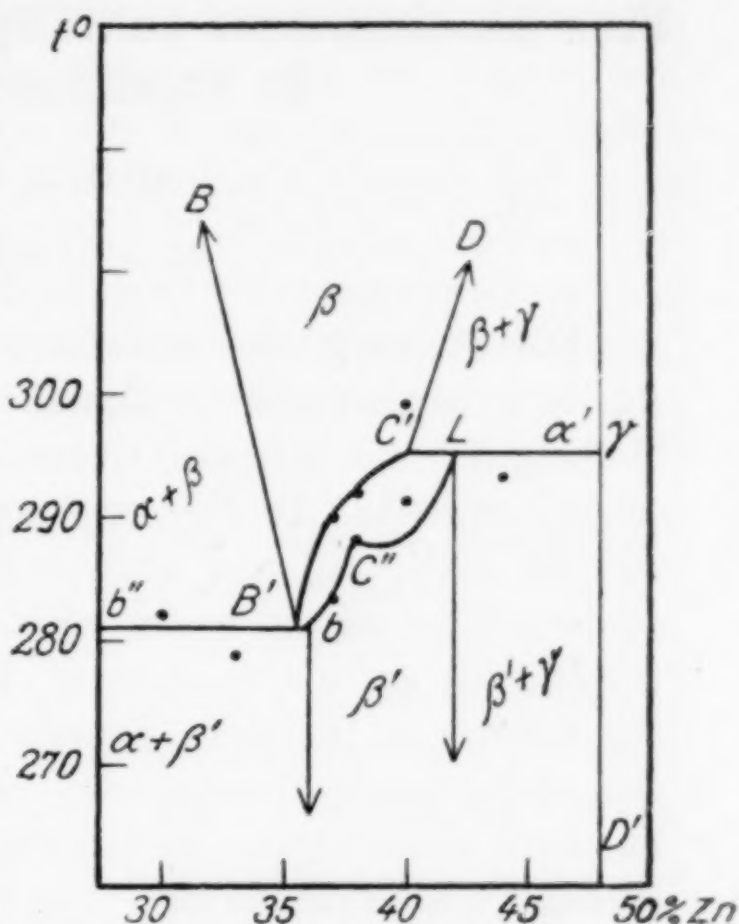


Fig. 4. Umwandlungsdiagramm
(die Daten der Erhitzungskurven).

Zusammenfassung.

1. Unter den festen Lösungen der β -Phase der Silber-Zinklegierungen ist durch thermische Analyse das Vorhandensein einer Verbindung AgZn bewiesen worden, die kongruent geschmolzen wird.

2. Bei der Umwandlung der β -Phase in kristallinischem Zustande dissoziiert die Verbindung AgZn zum Teil, worauf die Umwandlungsintervalle auf den entsprechenden Erhitzungskurven hinweisen. Auf diese Art wird die Meinung G. PETRENKO bestätigt, der den Typus eines Zustandsdiagrammes der β -Phase annimmt.

Zum Schluß erlaube ich mir, Herrn Prof. G. PETRENKO für seine Anleitung und seine Ratschläge während meiner Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

¹⁾ BORELIUS, Ann. d. Phys. 86 (1928), 291.

Charkow, Forschungslehrstuhl für physik. Chemie. Anorganisch-Chemisches Laboratorium des Instituts für Volksbildung, 14. August 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1929.

Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen Ag-Zn im angelassenen Zustande.

Von G. J. PETRENKO.

Mit einer Figur im Text.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen Ag-Zn in abgeschrecktem Zustande diente zur Bestätigung der Verbindungen, die ich auf Grund einer thermischen Analyse¹⁾ angenommen hatte. Da die Legierungen Ag-Zn im Konzentrationsgebiet von 25—48% Zn eine Umwandlung im kristallinen Zustande erfahren²⁾, so schien es mir nicht unwichtig, den Einfluß der Umwandlungen auf die elektrischen Widerstände dieser Legierungen zu bestimmen, zu welchem Zwecke es notwendig war, die Messung des elektrischen Widerstandes der Legierungen im angelassenen Zustande auszuführen. Zum ersten Male sind diese Messungen von PUSCHIN und MAXIMENKO³⁾ ausgeführt worden, wobei sie auf Grund dieser Messungen Verbindungen von AgZn_4 und AgZn_6 annahmen, die auf dem Zustandsdiagramm nicht gekennzeichnet waren. Außerdem ist die Verbindung AgZn , obwohl sie auf dem Diagramm des elektrischen Widerstandes gekennzeichnet ist, nicht ganz deutlich zu sehen, und auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ist das Monoargentid gar nicht gekennzeichnet. Es ist möglich, daß die nicht vollkommene Übereinstimmung der Daten der elektrischen Widerstände mit den Daten der thermischen Analysesich dadurch erklären läßt, daß PUSCHIN und MAXIMENKO das Anlassen im Temperaturintervall von 320—420° vornahmen, während man unterhalb der Umwandlungstemperatur von 240 bis 260° hätte anlassen müssen.

Zur Messung der elektrischen Widerstände dienten dieselben Stäbchen, an denen ich die Messungen der elektrischen Widerstände

¹⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 395.

²⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 347—364 u. Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 297—304.

³⁾ Isw. Petersb. Polytechn. Instituta **10** (1909), 407—434.

der Legierungen im abgeschreckten Zustande ausgeführt hatte. Zu diesem Zwecke waren die Stäbchen in schwer schmelzbare Röhrchen aus Jenaer Glas gebracht worden, welche, nachdem die Luft mit einer Wasserpumpe ausgepumpt war, verlötet und im elektrischen Rohrofen untergebracht wurden, wo man sie bis zur Härtungstemperatur erhitze. Diesen Temperaturen wurden die Stäbchen von einer halben bis zu einer Stunde ausgesetzt, um das Härten aufzuheben. Dann wurden sie langsam im Verlaufe von 2—3 Stunden bis zu den Umwandlungstemperaturen abgekühlt, worauf um 40 bis 60° niedriger, d. h. bei 200° das Anlassen (Tempern) solange fortgesetzt wurde, bis die Kontrollmessungen der elektrischen Widerstände dieselben Werte ergaben. Nachdem das Glühen von 100 bis 125 Stunden gedauert, konnten die konstanten Größen der elektrischen Widerstände schon beobachtet werden.

Nichtsdestoweniger wurden die Legierungsstäbchen, in denen die Umwandlungen im festen Zustande beobachtet wurden, d. h. im Konzentrationsgebiet von 25—48% Zn an Gewicht im Intervall der Temperaturen von 240—260° im Verlaufe von 900 Stunden geglüht; dabei erwies es sich, daß die gemessenen Größen der elektrischen *Widerstände nach einem so lange andauernden Glühen entweder den Größen der elektrischen Widerstände gleich waren, die auf den 125 Stunden geglühten Stäbchen erhalten wurden, oder einen Unterschied ergaben, der 1—2% nicht überstieg, was im Bereich einer möglichen kleinen Ungenauigkeit liegen mag. Nach dem Glühen bei 200° senkte sich die Temperatur des Ofens mit den Stäbchen langsam bis zur Zimmertemperatur durch die Ausschaltung der Lampen aus dem Lampenrheostat. Die Messungen der elektrischen Widerstände wurden mit der THOMSON'schen Doppelbrücke in einem Vaseline-thermostaten bei 25° und auch bei 100° vorgenommen zur Berechnung des Temperaturwiderstandskoeffizienten.¹⁾ Die Resultate der Messungen sowie der Berechnung sind in der Tabelle 1 gesammelt.

Auf Grund der Daten der Tabelle 1 ist das Diagramm der elektrischen Widerstände auf der Fig. 1 konstruiert.

¹⁾ Die Arbeit wurde im Laboratorium für allg. Chemie des Petersburger Polytechn. Instituts ausgeführt. Dem Herrn Akademiker, Professor N. S. KURNAKOW, drücke ich meine tiefe Dankbarkeit aus für die freundliche Erlaubnis, die Meßinstrumente des Laboratoriums zu benutzen.

Tabelle 1.

Zn in Gew.-%	Zn in At.-%	Spez. Wider- stand $\varrho \cdot 10^{-6}$ ϱ_{25}^0	Spez. Wider- stand $\varrho \cdot 10^{-6}$ ϱ_{100}^0	Tempe- ratur- wider- stands- koeffizient α	Leitfähig- keit $k \cdot 10^4$ k_{25}	
9,00	0,00	1,637*)	—	0,00413	61,08	
5,00	7,99	4,95	5,49	0,00123	20,02	
10,00	15,49	8,28	8,91	0,00104	12,00	
15,00	22,56	9,74	10,52	0,00109	10,26	
22,00	31,76	10,59	11,41	0,00109	9,44	
25,00	35,49	11,87	12,84	0,00112	8,40	
30,00	41,42	11,74	12,70	0,00132	8,51	
34,00	45,78	11,23	12,53	0,00160	8,91	
35,00	47,05	11,49	12,93	0,00174	8,68	
36,00	48,14	11,37	12,81	0,00177	8,79	
37,70	50,00	12,09	13,62	0,00179	8,26	AgZn
39,00	51,34	12,58	14,31	0,00192	7,95	
41,00	53,42	13,48	15,49	0,00209	7,41	
43,00	55,45	15,88	18,29	0,00218	6,29	
45,00	57,44	18,00	21,03	0,00237	5,55	
46,00	58,43	19,80	23,15	0,00239	4,46	
48,00	60	22,70	22,66	0,00244	4,40	Ag ₂ Zn ₃
50,00	62,26	21,95	25,41	0,00221	4,55	
52,00	64,13	18,28	21,73	0,00180	5,20	
55,00	67,36	15,05	16,52	0,00144	6,64	
60,00	71,22	12,81	13,80	0,00105	7,80	Ag ₂ Zn ₅
65,00	75,75	13,35	14,69	0,00138	7,48	
70,00	79,38	12,13	13,65	0,00174	8,03	
75,00	83,19	12,08	13,80	0,00199	8,27	
80,00	86,84	11,72	13,40	0,00256	8,53	AgZn ₇
85,00	90,34	9,67	11,55	0,00260	10,36	(genauer AgZn _{6,6})
90,00	93,48	8,57	10,28	0,00268	11,66	
95,00	96,90	7,84	9,41	0,00286	12,8	
98,00	98,87	6,76	8,54	0,00372	14,79	
100	100	5,95	7,63	0,00413	16,82	

*) Nach den Messungen von W. I. SMIRNOW u. N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. 72 (1911), 31.

Wie aus der nachstehenden Figur zu ersehen ist, wird die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Legierungen von der Konzentration durch die Kurve *A B C D E F G H I L* dargestellt. Sie besteht aus 9 Zweigen, die zu den verschiedenen Phasen des Systems Ag-Zn in Beziehung stehen. Der Zweig *A B* gehört zu den α -festen Lösungen des Zinks im Silber. Gemäß der Kurve *A B* wächst der elektrische Widerstand der Legierungen Ag-Zn vom reinen Silber bis zum Punkt *B* (an Gewicht 25% Zn), der der gesättigten festen Lösung des Zinks im Silber (α) entspricht. Der fast horizontale Teil von *B C* entspricht dem Gebiete zweier gesättigten Lösungen, nämlich $\alpha + \beta_1$ (25% Zn und 36% Zn), was dem Schmelzdiagramm vollkommen entspricht. Was den Zweig *C D* betrifft, der zu den an Ge-

wicht 36—42% Zn enthaltenen Konzentrationen der Legierungen, also zu den β_1 -Lösungen gehört, so muß vor allem bemerkt werden, daß auf diesem Zweige das Monoargentid α AgZn nicht angegeben ist, das im Zustand β AgZn bei den abgeschreckten Mustern sich auf den Diagrammen der elektrischen Widerstände, der Leitfähig-

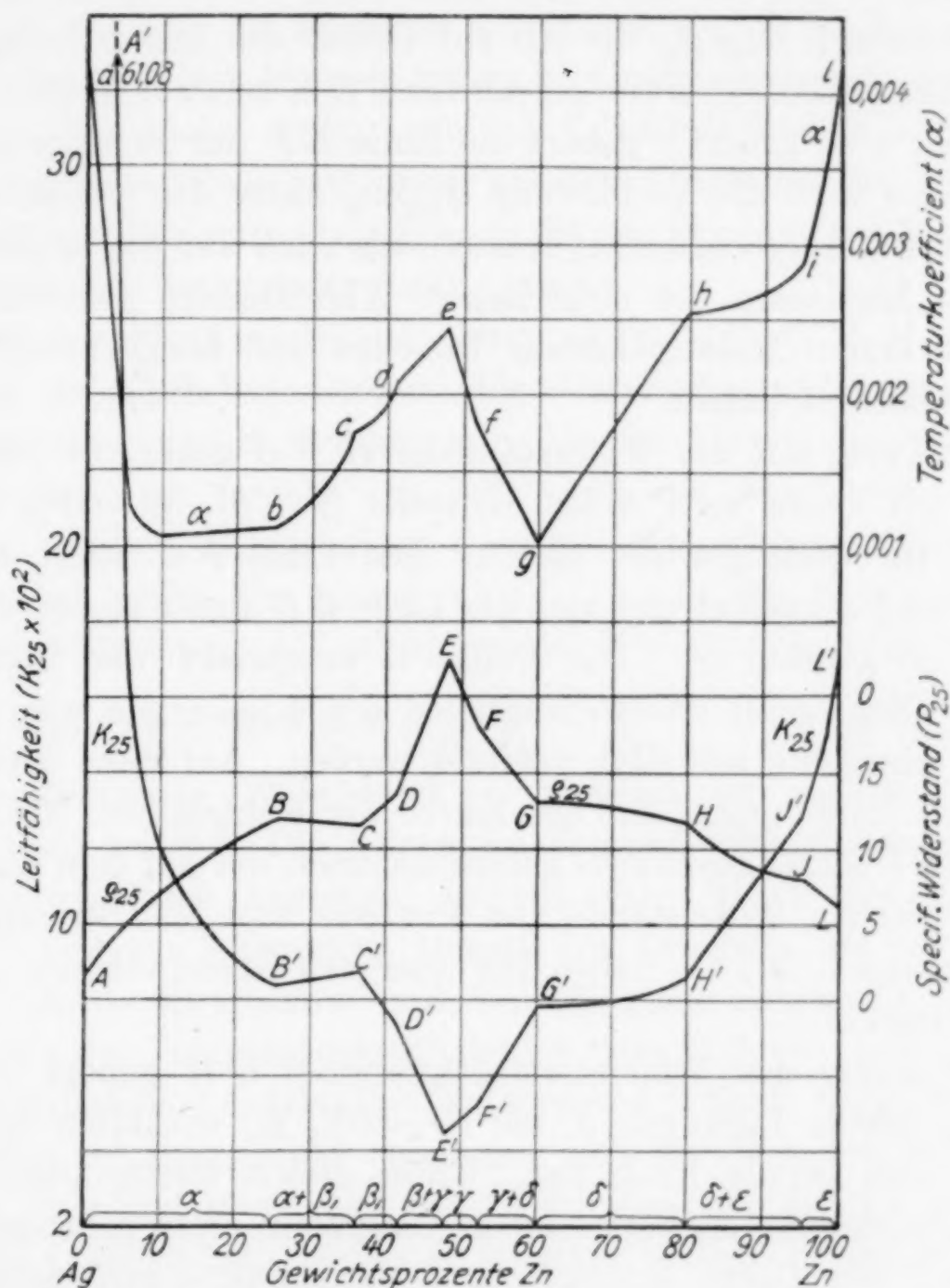


Fig. 1.

keit und des Temperaturkoeffizienten der Widerstände durch ein entsprechendes Widerstandsminimum, ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit und ein Maximum des Temperaturkoeffizienten schroff abhob.¹⁾ Folglich verschwindet nach dem Glühen unterhalb der Umwandlungstemperatur die Verbindung β AgZn gänzlich und wird unter den β_1 -festen Lösungen durch keine die Verbindung charakte-

¹⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 395—400.

risierenden Kennzeichen vermerkt. Die Terminologie des Akademikers N. S. KURNAKOW¹⁾ benutzend, kann man sagen, daß diese Verbindung aus dem „Daltonid“-Typus in den „Bertholid“-Typus übergeht.

Der Zweig DE stellt eine steil aufsteigende Linie dar, die sich im Punkte E mit der Linie EF schneidet. Diese Linie entspricht der Verbindung Zn_3Ag_2 , die ich auf Grund des Zustandsdiagramms angenommen habe.²⁾ Während die Linie DE zu zwei Arten von Kristallen ($\beta_1 + \gamma$) gehört, gehört die Linie EF nur zu einer (γ). Auf diese Weise wird die Verbindung Ag_2Zn_3 unter den γ -Lösungen sowohl auf den abgeschreckten Mustern als auch auf den angelassenen mit dem Maximum des elektrischen Widerstandes gekennzeichnet, was zum ersten Male gleichfalls PUSCHIN und MAXIMENKO³⁾ schon 1909 beobachtet haben.

Der Zweig mit der Widerstandskurve FG gehört zu den Legierungen, bei denen zwei Arten Kristalle ($\gamma + \delta$), 52—60% Zn enthaltend, im Gleichgewicht stehen. Die Linie FG senkt sich allmählich und schneidet sich mit der Linie GH unter einem stumpfen Winkel im Punkte G . Der Punkt G entspricht der Verbindung Ag_2Zn_5 . Diese stellt das Anfangsglied der δ -Lösungen vor, die von dieser Verbindung mit Zink gebildet werden. Auf diese Weise wird die Verbindung Ag_2Zn_5 auf der Kurve der elektrischen Widerstände durch den Übergangspunkt G gekennzeichnet, der auf dem Diagramm der elektrischen Widerstände von PUSCHIN und MAXIMENKO gleichfalls vorhanden ist, sie haben ihn aber aus irgendwelchen Gründen nicht vermerkt.

Der Zweig des Widerstandsdiagrammes GH gehört zum Gebiete der festen Lösungen δ , die 60—80% Zn enthalten und stellt beinahe eine gerade Linie dar. Unter diesen festen Lösungen ist die Verbindung $AgZn_4$ auf unserem Diagramm nicht gekennzeichnet, aber nach den Daten PUSCHINS und MAXIMENKOS wird sie mit dem Minimum des elektrischen Widerstandes vermerkt. Aber auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten, das aus den Messungen PUSCHINS und MAXIMENKOS zusammengestellt ist, wird die Verbindung $AgZn_4$ nicht beobachtet.

Die Linie HI bezieht sich auf das Gemenge $\delta + \epsilon$ der Kristalle

¹⁾ N. S. KURNAKOW, Grundlagen der Chemie von D. J. MENDELEJEV II, 1928, S. 547. [Die Lösungen und die Legierungen (russisch)].

²⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 347—364.

³⁾ l. c., S. 418.

und IL auf die festen Lösungen des Silbers im Zink (ϵ), was auch den Daten des Zustandsdiagrammes entspricht, mit dem Unterschied, daß das Gebiet der festen Lösungen (ϵ) etwas breiter ist, als dies aus dem Zustandsdiagramm folgt. Der Punkt H entspricht der gesättigten festen Lösung (δ) mit einem Inhalt von 80% Zn oder auf 1 Atom Ag kommen 6,6 Atome Zn, d. h. die gesättigte Lösung hat eine der Formel $AgZn_7$ sehr nahekommende Zusammensetzung, aber nicht $AgZn_6$, wie ich fälschlich früher angenommen habe. Auf diese Weise geht weder aus dem Diagramm der Verbindung noch aus dem Widerstandsdiagramm die von PUSCHIN und MAXIMENKO angenommene Verbindung $AgZn_6$ hervor.

Auf der Fig. 1 stellt die Kurve $A_1 B_1 C_1 D_1 F_1 G_1 H_1 I_1 L_1$, auf der die umgekehrten Größen der elektrischen Widerstände aufgetragen sind, nichts anderes dar, als die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit; sie besteht aus 9 Zweigen, die den 9 von der thermischen Analyse festgestellten Gebieten entsprechen.

Endlich stellt die Kurve $abcde fghil$ die Kurve des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (α) dar, aufgebaut nach der Formel $\alpha = \frac{\varrho_{100} - \varrho_{25}}{100 \cdot \varrho_{25} - 25 \cdot \varrho_{100}}$, wobei ϱ_{100} der spezifische elektrische Widerstand bei 100° ist und ϱ_{25} der spezifische Widerstand bei 25°. Die Kurve des Temperaturkoeffizienten hat ein sehr kompliziertes Aussehen, besteht aber, gleich der Kurve der Leitfähigkeit aus 9 Zweigen. Gemäß den Gesetzen, die von LE CHATELIER, N. S. KURNAKOW und W. GÜRTLER aufgestellt sind, muß die Kurve des Temperaturkoeffizienten dem Äußeren nach der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit entsprechen. Nach dem Zusatz von Zink zum reinsten Silber verringert sich der Temperaturkoeffizient schnell, und indem er das volle Minimum bei der Konzentration, 10% Zn erreicht hat, wächst er langsam bis zur Konzentration von 25% Zn (Punkt b), die die gesättigte, feste Lösung des Zinkes im Silber darstellt. Der Zweig bc entspricht zwei gesättigten gemischten Kristallen $\alpha + \beta_1$ (25% Zn + 36% Zn) und bildet eine fast gerade Linie.

Der Zweig cd gehört zu den β_1 -festen Lösungen (36—42% Zn) und stellt eine zu der Achse der Abszissen leicht konvexe Linie dar, die für die feste Lösung charakteristisch ist. Die angenommene Verbindung $\alpha AgZn$ wird auf Grund des Diagrammes der Umwandlungen in kristallinischem Zustande¹⁾ auf der Kurve des Temperatur-

¹⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 297—304.

koeffizienten nicht gekennzeichnet, wie man es gemäß den von LE CHATELIER, W. GÜRTLER und N. S. KURNAKOW aufgestellten Gesetzen erwarten müßte. Was geht nun mit der Verbindung nach der Umwandlung im kristallinen Zustande vor? Die Antwort auf diese Frage eines von meinen Mitarbeitern, B. PETRENKO¹⁾, der bei der Bestimmung der Temperaturintervalle der Umwandlungen zu dem Schluß kam, daß die Verbindung α AgZn im kristallinen Zustande dissoziiert, d. h. sich in die feste Lösung des „Bertholid“ N. S. KURNAKOW's verwandelt. Auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten, das von PUSCHIN und MAXIMENKO²⁾ gegeben ist, wird die Verbindung α AgZn ebenfalls nicht vermerkt.

Der Zweig $d e$, der eine gerade Linie darstellt, gehört zu 2 Arten von Kristallen, $\beta_1 + \gamma$, und schneidet sich mit der Linie $e f$ unter einem spitzen Winkel im Punkte e der entsprechenden Verbindung Ag_2Zn_3 . So wird die Verbindung auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten mit dem Maximum (mit der Spitze) gekennzeichnet, während auf dem Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit diese Verbindung das Minimum der Leitfähigkeit hat, trotz der Gesetze LE CHATELIER's, W. GÜRTLER's und N. S. KURNAKOW's, nach denen man das Maximum der Leitfähigkeit erwarten müßte. Es ist notwendig, hervorzuheben, daß die Verbindung Ag_2Zn_3 auch auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstände, das von PUSCHIN und MAXIMENKO³⁾ gegeben wird, vermerkt ist, nur beträgt die Größe des Temperaturkoeffizienten (0,00285) nach den Daten der genannten Autoren etwas mehr, als die von mir beobachteten 0,00244. Dieser Unterschied erklärt sich vielleicht daraus, daß das Muster der Legierung, an dem ich die Messung des Widerstandes bei 25 und 100° zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten vornahm, 48% Zn enthielt, d. h. um 0,39% Zn an Gewicht mehr, als zu der Verbindung Ag_2Zn_3 (47,61% Zn) erforderlich ist. Bekanntlich fällt der Temperaturkoeffizient stark bei Hinzufügung unbedeutender Mengen der einen oder anderen Komponente zu der reinen Verbindung, wenn diese feste Lösungen bildet, was z. B. aus den Arbeiten von N. S. KURNAKOW und W. SMIRNOW⁴⁾ zur Verbindung AgMg zu ersehen ist.

¹⁾ Demnächst erscheinende Arbeit.

²⁾ PUSCHIN u. MAXIMENKO, Isv. Petersb. Polytechn. Instituta 10 (1909), 424.

³⁾ PUSCHIN u. MAXIMENKO, l. c., S. 424.

⁴⁾ N. S. KURNAKOW u. W. SMIRNOW, Z. anorg. Chem. 72 (1911), 31.

Der sechste Zweig fg gehört zu 2 Arten von Kristallen $\gamma + \delta$ und stellt eine gerade Linie dar, die sich mit dem siebenten Zweige gh im Punkte g schneidet. Dieser entspricht der Verbindung Ag_2Zn_5 , welche ich auf Grund der thermischen Analyse angenommen habe. So hat diese Verbindung den minimalen Temperaturkoeffizienten 0,00105. Auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten von PUSCHIN und MAXIMENKO¹⁾ wird gleichfalls die Minimumspitze beobachtet, nur nicht bei 60% Zn, sondern bei 56% Zn, d. h. bei der Konzentration der Legierung, die aus 2 Arten von Kristallen besteht, was den bei anderen Systemen erhaltenen Beobachtungen widerspricht.

Die Linie gh schneidet sich mit der Linie hi im Übergangspunkt h , der der gesättigten festen Lösung mit 80% Zn an Gewicht, oder 6,6 Atomen Zn auf 1 Atom Ag entspricht. Auf diese Weise kann die Legierung der gesättigten festen Lösung annähernd durch die Formel AgZn_7 ausgedrückt werden, die Messungen der Potentiale aber, die in meinem Laboratorium nach langdauerndem Anlassen der Muster vorgenommen wurden, ergeben die Formel AgZn_9 .¹⁾

Der Zweig il endlich gehört zu den festen Lösungen des Silbers im Zink. Die Bildung fester Silberlösungen im Zink wird durch die rasche Verringerung des Temperaturkoeffizienten bei einer Erhöhung der Silberkonzentration im Zink bestätigt. Alle 3 Diagramme der Fig. 1 geben die Konzentration einer gesättigten Silberlösung im Zink zu 5% an Gewicht, während nach dem Zustandsdiagramm diese Konzentrationen gegen 3—4% ausmachen. Offenbar löst unter dem Einfluß eines andauernden Anlassens das Zink etwas mehr Silber auf als bei der gewöhnlichen Abkühlung.

Zusammenfassung.

1. Durch Diagramme des elektrischen Widerstandes werden alle 9 Gruppen von Ag-Zn-Legierungen bestätigt, die ich auf Grund der thermischen Analyse festgestellt hatte.²⁾

2. Das von mir angenommene Monoargentid des Zinkes $\alpha \text{ AgZn}$, das ich auf Grund der thermischen Analyse unter den β_1 -Lösungen (36—42% Zn) unterhalb der Umwandlungstemperaturen in kristallinischem Zustande voraussetzte, wird durch die Diagramme des elektrischen Widerstandes, der elektrischen Leitfähigkeit und der

¹⁾ Die Messungen haben ausgeführt: G. WINOGOROW, A. DOBROWOLSKI und BORIS PETRENKO. Die Arbeit wird zum Druck vorbereitet.

²⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 297—304.

Temperaturkoeffizienten der angelassenen Muster nicht gekennzeichnet. Folglich verliert β AgZn nach aller Umwandlung seine Individualität, d. h. es verwandelt sich augenscheinlich in eine feste Lösung (β_1) oder es dissoziiert in homogener fester Phase, wie es TAMMANN¹⁾ für CuZn annimmt.

3. Die Verbindung Ag_2Zn_3 wird auf dem Diagramme des Temperaturkoeffizienten durch das Maximum im singulären Punkte e gekennzeichnet und stellt eine echte chemische Verbindung dar, gemäß den Gesetzen, die von LE CHATELIER, N. S. KURNAKOW und W. GÜRTLER aufgestellt sind, nach denen man aber das Maximum auf dem Diagramme der elektrischen Leitfähigkeit erwarten müßte, und nicht das Minimum, wie es in Wirklichkeit beobachtet wird.

4. Die Verbindung Ag_2Zn_5 wird auf dem Diagramm des elektrischen Widerstandes und der elektrischen Leitfähigkeit durch Übergangspunkte — G entsprechend G_1 —, gekennzeichnet, auf dem Diagramm des Temperaturkoeffizienten aber durch ein tiefes Minimum im singulären Punkt g .

5. Die gesättigten Lösungen α , β_1 , γ , δ und ε werden auf den angeführten Diagrammen der Fig. 1 nur an den Übergangspunkten gekennzeichnet.

¹⁾ G. TAMMANN u. O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 349 bis 358.

Charkow, Laboratorium für anorganische Chemie des Instituts für Volksbildung (vormals Universität). Lehrstuhl für physikalische Chemie. Abteilung für Metallographie und Elektrochemie. 20. August 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1929.

Beiträge zur Katalyse der Reaktion zwischen festen Stoffen.

Katalytische Stannatbildung aus Kalk und Zinnoxid.

VON SETSURÔ TAMARU UND NOBORU ANDÔ.

Mit 9 Figuren im Text.

Einleitung.

Sowohl das künstliche, als auch das in der Natur vorkommende Zinnoxid ist bekanntlich äußerst beständig gegen Säuren und Alkalien. Der Cassiterit widersteht stundenlangem Glühen mit Natriumbisulfat, Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid und auch durch die meist empfohlene Methode des Angriffes im Ätznatronschmelzfluß mit Natriumsuperoxydzusatz, bei der man auf dem Gebläse längere Zeit stark glüht, gelingt es nur mit der größten Schwierigkeit, ihn aufzuschließen. So widerstandsfähig der Cassiterit sich dabei erweist, so einfach, rasch und vollständig läßt er sich, wie vor einigen Jahren gefunden wurde¹⁾, in Säure lösen, wenn man ihn mit Kalk in Gegenwart eines Katalysators kurz geglüht hat. Wie damals gefunden wurde, wirken die meisten Reduktionsmittel besonders stark katalytisch. Einige Hundertstel der stöchiometrischen Menge von Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Zinnoxidul oder dergleichen genügen das ganze vorhandene Zinnoxid leicht in die in Säure lösliche Form umzuwandeln.

Im folgenden werden Versuche mitgeteilt, in welchen ein Reduktionsmittel in Gegenwart von etwas Wasserdampf als Katalysator benutzt wurde; sie kennzeichnen eine abgeschlossene und einheitliche Klasse von Erscheinungen. Die Wirkung anderer Katalysatoren, wie Silber und Platin ist von anderer Art.

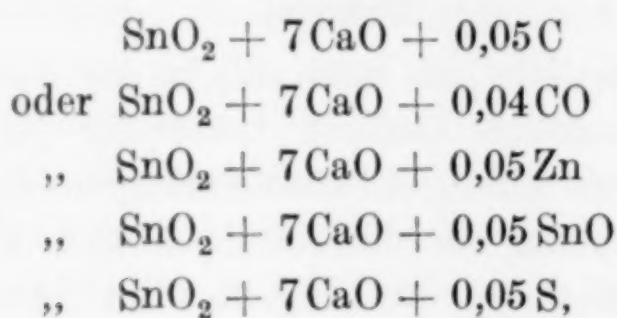
I. Ausgangsbeobachtungen.

Zu unserem Versuche wurde Cassiterit und künstliches Zinnoxid verwandt. Beide verhalten sich im wesentlichen gleich.

¹⁾ SETSURÔ TAMARU u. YÛKÔ KOIZUMI, Nicht veröffentlichter Bericht aus Mitsubishi Mining Laboratroy, Juni 1927.

Der Cassiterit bietet den Vorteil, daß er gefärbt ist und daß der Fortschritt der Reaktion mit dem bloßen Auge verfolgt werden kann; dagegen muß der Einfluß der Verunreinigungen auf die Reaktion ermittelt werden,

1. Wenn ein Cassiterit-Kalkgemisch mit Wasserstoff im Mengenverhältnis $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,04 \text{H}_2$ mit oder ohne Anwesenheit von Stickstoff auf $850 - 900^\circ \text{C}$ 1 Stunde lang erhitzt wird, so wird der Cassiterit vollständig in eine leicht säurelösliche Form verwandelt. Wir bezeichnen diese Erscheinung als „Stannatbildung“. Dasselbe wird beobachtet, wenn an Stelle des Wasserstoffes gewisse andere Stoffe benutzt werden. Nimmt man z. B.



anstatt $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,05 \text{H}_2$, so tritt gleichfalls die vollständige Umwandlung von Cassiterit in Stannat ein, solange man keine besondere Maßnahme trifft, um das System vollkommen trocken zu halten.

2. Schleift man einen Brocken frischgebrannten Kalkes glatt, gräbt in die ebene Schlifffläche eine kleine flache Vertiefung, bringt in diese millimetergroße Kriställchen von Cassiterit und erhitzt den Brocken neben einem Porzellanschiffchen, in dem sich Kohlenstoff befindet, in einer Atmosphäre von Bombenstickstoff auf $850 - 900^\circ \text{C}$ 1 Stunde, so verschwindet der Cassiterit vollständig und die Vertiefung in dem Brocken wird leer. Um die Vertiefung herum bildet sich ein rötlicher Hof, dessen Farbe allmählich mit der Entfernung verblaßt. Es sieht so aus, als ob das Zinnoxid, begleitet von dem färbenden Anteil des Cassiterits, in den Kalk hineindiffundiert wäre. Der Versuch lehrt, daß bei der gegenseitigen Wirkung von Cassiterit und Kalk nicht der Kalk, sondern das Zinnoxid wandert, und daß für das Eintreten der Reaktion die beiden reagierenden Stoffe nicht innig gemischt werden müssen.

3. Wenn das Zinnoxidkalkgemisch $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO}$ im Vakuum auf etwa 900°C erhitzt und eine kleine Menge Wasserstoff im Verhältnis $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,05 \text{H}_2$ hineingeleitet wird, so sinkt

der Druck während der ersten Minuten rasch, um später in der Regel allmählich wieder zu steigen.

4. Wenn die Mitwirkung von Feuchtigkeit bei dem Vorgang durch Anwendung von Phosphorpentoxyd verhindert wird, so wird die Reaktion stark gehemmt.

5. Wenn weniger Kalk genommen wird, als etwa $5\text{CaO} : \text{SnO}_2$, so bleibt ein Teil des Zinnoxids praktisch unverändert. Doch schreitet die Reaktion weiter fort, wenn nach eingetretenem Reaktionsstillstand die Masse in einem Mörser fein zermahlen und ohne Neuzusatz von Kalk der Versuch wiederholt wird. Diese Wiederbelebung der Reaktion durch Zermahlen der Masse läßt sich so lange fortsetzen, bis auf jedes Mol CaO $\frac{1}{2}$ Mol SnO_2 umgewandelt ist, aber nicht weiter.

Für die gegenseitige Einwirkung der beiden Reaktionspartner ist es, wie oben erwähnt, notwendig, daß eine kleine Menge Feuchtigkeit zusammen mit einem anderen Katalysator zugegen ist. Nur Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Reduktionsmittel sind imstande, auch ohne Feuchtigkeitszusatz die Reaktion hervorzurufen, da sie selber die Feuchtigkeit erzeugen. Bequemlichkeitshalber bezeichnen wir aber im folgenden auch solche Stoffe, die nur in Gegenwart einer kleinen Menge von Feuchtigkeit wirken als Katalysatoren.

2. Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur, mit der die meisten Versuche ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 schematisch abgebildet. Sie besteht aus einem dünn-

- Q = durchsichtiges Quarzrohr.
 Z = Schiffchen mit Zinnoxidkalkgemisch.
 P = Schiffchen mit oder ohne Phosphorpentoxyd.
 O = Elektrischer Ofen.
 K = Wasserkühlung.
 F = Feder aus Glasröhren.
 W = Hahn in Verbindung mit Quecksilbergefaß.
 D = Verbindung zur Diffusionspumpe.
 M_1 = McLeodmanometer.
 M_2 = Quecksilbermanometer.
 B = Gasbürette.
 H_1, H_2, H_3 = Hähne.

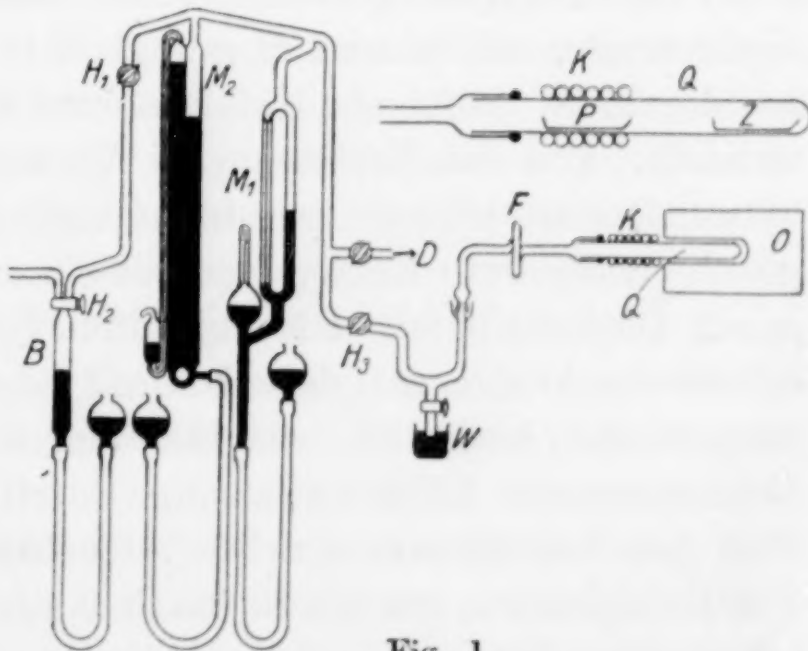


Fig. 1.

wandigen, durchsichtigen Quarzrohr Q von etwa 30 cm^3 Inhalt, welches innen ein (Z) bzw. zwei Porzellanschiffchen (Z und P) ent-

hält, und einem Glasröhrenapparat, der so angeordnet ist, daß das Quarzrohr nach Bedarf mit einer Diffusionspumpe D , einem McLeodmanometer M_1 , einem Quecksilbermanometer M_2 und einer Gasbürette B in Verbindung gebracht werden kann. Das Porzellanschiffchen Z ist mit dem Zinnoxidkalkgemisch gefüllt, während P nach Bedarf mit Phosphorpentoxyd gefüllt wird.

Die rechte Hälfte des Quarzrohres samt dem Versuchsmaterial in Z wird entweder vor dem Beginn des Versuches genau auf die Versuchstemperatur erhitzt und der gasförmige Katalysator beim Beginn des Versuches in den heißen evakuierten Reaktionsraum eingeleitet, oder es wird der Katalysator in der Kälte eingeführt und das Material durch einfaches Herüberschieben des beweglichen, vorher genau einregulierten elektrischen Ofens O schnell auf die Versuchstemperatur gebracht. Die linke Hälfte des Quarzrohres samt dem Schiffchen P wird während des Versuches durch die Wasserkühlung K kalt gehalten.

Das Versuchsmaterial wird in dem gewünschten Mischverhältnis in einem Mörser sorgfältig zerrieben, in das Porzellanschiffchen Z gebracht und ins Quarzrohr Q eingeschoben. Dann wird die Verbindung zwischen dem Quarzrohr und dem Glasröhrensystem durch De Khotinskyzement hergestellt. Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß das System gasdicht ist, evakuiert man zuerst den Apparat, füllt ihn dann mit Sauerstoff und erhitzt langsam, um Spuren reduzierender Substanz, z. B. organischen Staub oder organischen Kittdampf zu vernichten.

Diese Zerstörung reduzierender Zufallsverunreinigungen durch Verbrennung mit Sauerstoff gelingt stets unterhalb der Temperatur, bei der diese Stoffe als Katalysatoren die Zinnsäure merklich umwandeln. Um das Verfahren bei Verwendung fester Katalysatoren verwenden zu können, wurden Quarzrohr und Ofen vertikal angeordnet, der feste Katalysator mit einem Stück metallischen Eisens in ein Glasrohr gefüllt und im kalten Teil der Vorrichtung bis nach beendetem Ausbrennen derselben mit Sauerstoff untergebracht. Eine magnetische Auslösung erlaubte den Katalysator danach auf die Reaktionsmasse fallen zu lassen. Durch diese Arbeitsweise konnte man den Reaktionsraum nebst Versuchsmaterial vor der Einführung des Katalysators gründlich durch Ausbrennen im Sauerstoff von organischen Verunreinigungen befreien. Wegen des Nachweises, daß dabei keine Umwandlung der Zinnsäure eintrat, vergleiche man die späteren Angaben über die Nullversuche. Der Versuch beginnt z. B.

mit dem Einlassen einer gemessenen Menge Wasserstoff oder Kohlendioxidgas aus der Bürette *B* in den Reaktionsraum, der sich auf der Versuchstemperatur befindet. Er endet mit der Wegschiebung des Ofens; da das dünne, kleine Quarzrohr schnell erkaltet, tritt kein merklicher Fehler in der Messung der Erhitzungsdauer ein. Nach dem Erkalten des Quarzrohres wird der Apparat auseinandergenommen um das säurelösliche Stannatzinn einerseits, die unverwandelte Zinnsäure andererseits zu bestimmen.

3. Versuchsmaterial.

Der benutzte Cassiterit, stammte aus der Mine Ikuno, Japan, und stellte das gereinigte Konzentrat der Aufbereitung dar. Die Reinigung geschah folgendermaßen: Das Konzentrat wurde zuerst geröstet, um die beigemischten Sulfide zu zerstören. Das Röstgut wurde wiederholt mit frischer Salzsäure gekocht, bis sich nur wenig Eisen mehr löste. Es wurde dann sorgfältig mit Wasser gewaschen und bei 150—200° C getrocknet. Der so gereinigte Versuchsstoff hatte die folgende Zusammensetzung:

SnO ₂	91,75%	Fe ₂ O ₃	2,93%	WO ₃	3,72%
CuO	0,20 „	CaO	Spur,	Al ₂ O ₃	0,35 „
SiO ₂	0,42 „	S	„	MgO	Spur.

Gewichtsverlust beim Glühen null.

Das künstliche Zinnoxid, das bei den Versuchen meist benutzt wurde, stammte von C. A. F. KAHLBAUM. Zu Vergleichsversuchen haben wir es selbst aus metallischem Zinn und Metazinnsäure durch starkes Glühen hergestellt. Diese Oxyde verschiedenen Ursprunges zeigten bei unseren Versuchen keine Unterschiede im Verhalten. Der meist benutzte Kalk war der KAHLBAUM'sche von der Qualität „zur Analyse“, doch wurde die Qualität „zur Analyse mit Garantieschein“ auch zeitweise verwendet. Beide ergaben wesentlich gleiche Ergebnisse. Der Kalk enthielt Feuchtigkeit und eine kleine Menge Kohlensäure, die sich auch bei längerem Ausglühen in einem Platintiegel nicht vollständig austreiben ließen. Erhitzte man nämlich den so ausgeglühten Kalk im Vakuum bei 900° C, so entwickelten sich Wasserdampf und Kohlendioxid und der Druck stieg von einigen Tausendstel Millimeter schließlich auf etwa 200 mm. Dabei kondensierte sich Wasser an kalten Stellen des Apparates. Berechnung aus der Druckänderung und dem Volumen des Apparates zeigte, daß der Carbonatgehalt des Kalkes ungefähr 4% ausmachte.

Die Hauptmenge der Kohlensäure und der Feuchtigkeit ließ sich meist durch Evakuieren bei 900° C innerhalb etwa 20 Minuten austreiben. Die eigentliche Erscheinung der Stannatbildung durch Katalysatoren ist nicht wesentlich beeinflusst von der Reinheit des Versuchsmaterials, so lange das letztere nicht einen Katalysator enthält. Dem entspricht, daß das Ergebnis mit dem reinen künstlichen Zinnoxid wesentlich dasselbe ist, wie mit Cassiterit, dessen Nebenbestandteile im vorangehenden mitgeteilt sind. Es wurden aber vorsichtshalber alle genauen Messungen mit dem reinen KAHLBAUM'schen Zinnoxid ausgeführt und dieses Zahlenmaterial nur von Zeit zu Zeit mit dem von Cassiteritversuchen verglichen. Dasselbe gilt auch für den Katalysator. Holzkohle gibt unabhängig von ihrer Herkunft im wesentlichen immer dieselben Effekte.

4. Analysenmethode.

Um den Zinngehalt des Rohstoffes und des Reaktionsproduktes analytisch zu bestimmen, bedienten wir uns einer Methode, die im Prinzip der von LOW¹⁾, LENSSEN²⁾ und anderen gleicht. Anstatt aber mit Eisen oder Antimon die Stannilösung zu reduzieren, wurde ein Nickelzylinder benutzt, mit welchem die Lösung unter Säureüberschuß reduziert wurde.³⁾ Zum Aufschluß haben wir uns unserer eigenen Methode bedient, die darin bestand, daß man das Oxyd mit Kalk und Holzkohle annähernd im Molenverhältnis $\text{SnO}_2 : 7 \text{ CaO} : 0,2 \text{ C}$ mischte und in einem zugedeckten Tiegel in einem elektrischen Ofen eine halbe Stunde bei etwa 900° C glühte. Nach dem Erkalten löste man den Inhalt des Tiegels in Salzsäure (1 : 1) auf, und ermittelte den Zinngehalt nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß die ganze Masse vollständig in Lösung gegangen war. Dieses analytische Verfahren erwies sich vollkommen brauchbar und ist wegen seiner Einfachheit und Zuverlässigkeit sehr empfehlenswert. Wir hatten bei unseren Untersuchungen noch die Kontrolle an der Hand, daß der Zinngehalt des Filtrates zusammen mit dem des Rückstandes die Gesamtmenge des Zinns im Rohstoff geben mußte.

¹⁾ W. H. Low, Amer. Chem. Soc. **29** (1907), 66.

²⁾ SCOTT, Standard Methods of Chemical Analysis 1922, S. 532.

³⁾ BERINGER, Text book of Assaying 1921, 285—295.

5. Nullversuche und Fehlerquellen.

Es wird zuerst das Ergebnis einiger Nullversuche, also ohne Benutzung eines Katalysators beschrieben.

A. Der Cassiterit wurde in einem Mörser so fein wie möglich zerrieben und mit Kalk im Verhältnis $\text{SnO}_2 : 7 \text{ CaO}$ innig gemischt, in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt und dann im Vakuum 1 Stunde lang bei 900°C geglüht. Keine Spur von Zinn wurde im Filtrat gefunden, als das so behandelte Produkt mit Salzsäure (1 : 1) gekocht wurde. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die Erhitzungsdauer unter sonst gleichen Bedingungen auf 10 Stunden verlängert wurde.

B. Es wurde 0,612 g künstliches Zinnoxid mit 1,588 g frisch gebrannten Kalkes innig gemischt, sodann zunächst kurz in einer Sauerstoffatmosphäre und nachher im Vakuum 10 Stunden lang bei 900°C geglüht. Das Produkt wies 5% gelöstes Zinn im Filtrat auf, als es mit einem großen Überschuß von Salzsäure (1 : 1) längere Zeit gekocht wurde.

C. Wie später ausführlich berichtet wird, hat die Gegenwart einer kleinen Menge Feuchtigkeit einen beträchtlichen Einfluß auf die katalytische Stannatbildung aus Kalk und Zinnoxid. Es wird deshalb das Ergebnis eines diesbezüglichen Nullversuches im folgenden angegeben. Alle Einzelheiten der Versuchsbedingungen waren genau gleich, abgesehen davon, daß eine kleine Menge flüssigen Wassers nach dem Evakuieren des Reaktionsgefäßes durch Hahn W (Fig. 1) in den Apparat eingeführt wurde. Es ergab sich, daß nach einstündigem Glühen bei 900°C in einer Atmosphäre von bei Zimmertemperatur gesättigtem Wasserdampf das Zinnoxid zu 3,5% in die lösliche Form umgewandelt war.

D. Wie schon erwähnt, übt eine Spur organischer Substanz eine beträchtliche katalytische Wirkung aus. Derartige Einwirkung kann jederzeit durch Nullversuche leicht kontrolliert werden, wie man aus folgendem ersieht:

1. Es wurde zunächst der Versuch B wiederholt. Der Betrag der Stannatbildung nach 10stündigem Erhitzen bei 900°C entsprach 5%.

2. Derselbe Versuch, jedoch mit Wegfall der Erhitzung in Sauerstoff. Reaktionsgemisch aus 0,500 g künstlichem SnO_2 und 1,302 g CaO ; Erhitzung 1 Stunde bei 900°C , Betrag der Stannatbildung 31,9%. Ein anderer Versuch zeigte: Reaktionsgemisch aus 0,3034 g künstlichem SnO_2 und 0,784 g CaO ; Erhitzung 8 Stunden bei 900°C , Betrag der Stannatbildung: 44,4%.

3. Das Eindringen des Kittdampfes in den Reaktionsraum während des Kittens ließ sich vollständig vermeiden. In diesem Falle konnte das vorherige Erhitzen der Reaktionsstoffe in der Sauerstoffatmosphäre entbehrt werden. Dies war wichtig für das Studium der Fälle, in denen das Reaktionsgemisch samt Katalysator fertig vorlag und kein vorgängiges Ausbrennen mit Sauerstoff möglich war. Die ausführliche Beschreibung der Methode kann hier unterbleiben. Es wird genügen darauf hinzuweisen, daß ihre Brauchbarkeit durch den Nullversuch geprüft wurde.

6. Normale Versuchsbedingungen.

Aus den Ergebnissen, die während der Vorversuche gesammelt wurden, war ersichtlich, daß der Prozentsatz der Stannatbildung, den wir einfachheitshalber im folgenden mit „Reaktionsbetrag“ bezeichnen werden, von der Zeit der Einwirkung, von der Temperatur, von der Menge des Katalysators, des Kalkes und des Wassers abhängig ist. Unter den benutzten Bedingungen erreichte die Reaktion innerhalb 1 Stunde annähernd den Endzustand. Vermehrung der Katalysatormenge über gewisse Grenzwerte hinaus, z. B. $\text{SnO}_2 : 0,04 \text{ H}_2$ oder $\text{SnO}_2 : 0,05 \text{ C}$ änderte praktisch nichts an dem nach 1 Stunde erreichten Endzustand. Ferner erreichte der Reaktionsbetrag bei einer dem Verhältnis $\text{SnO}_2 : 7 \text{ CaO}$ entsprechenden Kalkmenge seinen Endwert und wurde nicht weiter durch Vermehrung des Kalkes gesteigert. Wir wollen als Normalbedingungen des Verlaufes weiterhin die Benutzung eines Gemisches von $\text{SnO}_2 + 7 \text{ CaO} + 0,05$ Katalysator und einstündige Erhitzung auf 900°C betrachten.

7. Temperatureinfluß.

Um den Einfluß der Temperatur auf die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit messend zu verfolgen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die in Tabelle 1 und Fig. 2 wiedergegeben sind. Daraus sieht man, daß der Wasserstoff schon bei 500°C eine sehr merkliche Wirkung zeigt und bei 800°C eine erhebliche Umsetzung hervorruft.

Eine andere Versuchsreihe wurde mit Holzkohle als Katalysator ausgeführt, indem man ein Gemisch $\text{SnO}_2 + 7 \text{ CaO} + 0,05 \text{ C}$ in einer Atmosphäre von Bombenstickstoff ($99,5\% \text{ N}_2$) 1 Stunde lang bei verschiedener Temperatur erhitzte.

Wie aus Tabelle 1 und Fig. 2 ersichtlich, ist der Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur bei Anwendung von Holzkohle merklich anders wie bei Wasserstoff. Die Kohle wird erst in der Nähe von 750°C erheblich wirksam und ihre Wirksamkeit wächst mit steigender Temperatur sehr schnell. Die allgemeine Kurvenform von Fig. 2 erinnert an den ähnlichen

Tabelle 1.

Einfluß der Temperatur auf die Stannatbildung durch verschiedene Katalysatoren.

Reaktionsbetrag nach einstündiger Erhitzung von $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO}$.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Lösliches Sn %	
	0,12 H_2	0,05 Holzkohle
500	11,05	—
600	—	1,63
700	55,80	7,06
800	93,15	91,80
900	100,00	100,00

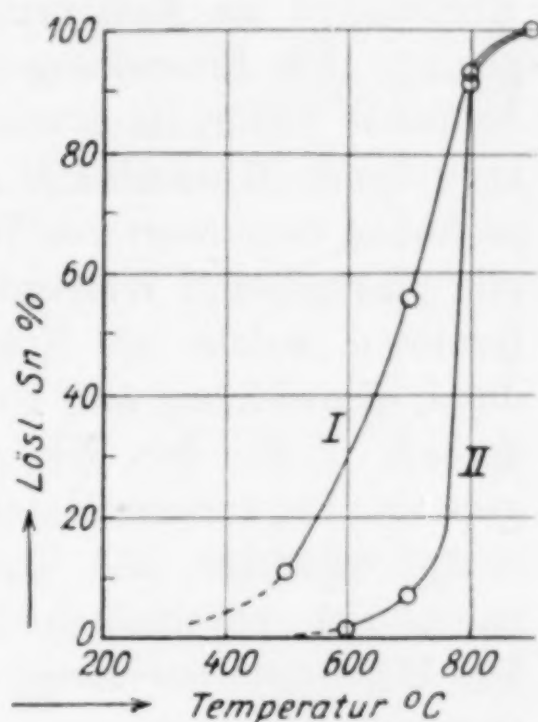


Fig. 2. Kurve I mit Wasserstoff;
Kurve II mit Holzkohle.

Sachverhalt bei der Reduktion des Zinnoxids zu Metall durch Wasserstoff und durch Kohle in Abwesenheit von Kalk. Die Reduktion des Zinnoxids durch Wasserstoff geht bekanntlich schon bei $300-400^{\circ}\text{C}$ merklich und bei 500°C ziemlich rasch vor sich. Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt aber mit der Temperatur verhältnismäßig langsam. Bei der Reduktion des Zinnoxids zu Metall durch Kohle oder Kohlenoxyd aber bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereiche $500-600^{\circ}\text{C}$ äußerst klein und wächst plötzlich bei $700-800^{\circ}\text{C}$, wie DÖLTZ und GRAUMANN¹⁾ einerseits, und FRÄNKEL und SNIPISCHKY²⁾ andererseits gezeigt haben.

Daß unsere Reaktionskurve der Stannatbildung eine Ähnlichkeit mit der Reduktionskurve des Zinnoxids zu Metall besitzt,

¹⁾ F. O. DÖLTZ u. C. A. GRAUMANN, Metallurgie 4 (1907), 421.

²⁾ W. FRÄNKEL u. K. SNIPISCHKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 235.

deutet an, daß eine Reduktion in unserem Falle tatsächlich stattfindet und daß sie eine Vorbedingung für die Stannatbildung ist.

8. Einfluß der Menge des Katalysators und der Feuchtigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Diese Versuchsreihe wurde einfachheitshalber mit Wasserstoff und Kohlenoxyd als Katalysatoren unter den Normalbedingungen ausgeführt. Die Einwirkung des Wasserstoffes als Katalysator ist von doppelter Natur, da sowohl der Wasserstoff selbst, als der aus ihm entstehende Wasserdampf auf den Vorgang einwirken. Kohlenoxyd ist nur in Gegenwart von Wasserdampf genügend wirksam und liefert mit Wasserdampf Wasserstoff. Es gibt eine ganze Reihe von Katalysatoren, welche wie Kohlenoxyd unter den Versuchsbedingungen durch Einwirkung auf Wasserdampf Wasserstoff entwickelten und deshalb auch der Kategorie der Wasserstoffkatalysatoren angehören. Die anderen Katalysatoren, die bei 900° C nicht auf Wasserdampf einwirken und deshalb nicht Wasserdampf erzeugen, verhalten sich physikalisch-chemisch bei der Stannatbildung anders. Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 2 und Fig. 3 angegeben.

Tabelle 2.

Beziehung zwischen Katalysatormenge und Reaktionsbetrag nach einstündiger Erhitzung von $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + x\text{H}_2$ (bzw. CO) auf 900° C.

Molverhältnis H_2/SnO_2	Reaktionsbeträge		
	mit P_2O_5	ohne P_2O_5	mit Wasserzusatz ¹⁾
0,005	—	16,5	—
0,010	34,3	44,8	63,5
0,020	—	81,4	—
0,035	—	—	97,5
0,040	—	97,0	—
0,050	72,0 (grau)	98,7	—
CO/SnO ₂			
0,010	—	—	75,0
0,035	15,3 (grau)	—	95,0

Man sieht aus den Versuchszahlen, daß, so lange die vorhandene Wasserstoffmenge unter etwa 0,02 Mol pro Mol SnO_2 bleibt, die Reaktion nach 1 Stunde noch nicht genug fortgeschritten ist und daß die

¹⁾ Das zugesetzte Wasser erzeugt im Reaktionsraum den Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur.

Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Gebiet mit der Katalysatormenge sehr stark wächst. Wenn man anstatt des Wasserstoffes 0,035 Mol Kohlenoxyd pro Mol SnO_2 nimmt und zu gleicher Zeit dem Reaktionsraum so viel Wasserdampf zusetzt, daß der Raum unter dem Sättigungsdruck des Wassers bei Zimmertemperatur steht, so findet man, daß sich der Reaktionsbetrag bei einstündiger Erhitzung bei 900°C auf 95% erhöht, während ohne Wasserdampfzusatz und in Gegenwart von Phosphorpentoxyd der Betrag nur rund 15% ausmacht.

Die Kurve D (Fig. 3) gibt den Reaktionsbetrag als Funktion der CO-Menge ohne genügende Mitwirkung von Wasserdampf, die Kurve B einen additiven Effekt des Katalysators und derjenigen Menge des Wasserdampfes, der durch die Reaktion entsteht. Dieser additive Effekt steigt noch

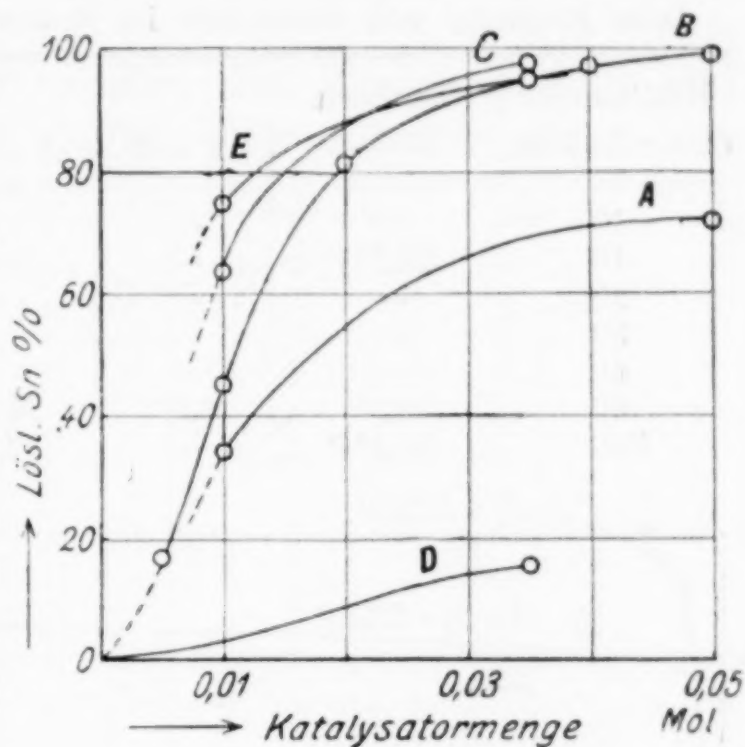


Fig. 3.

- Kurve A: H_2 mit P_2O_5 .
 Kurve B: H_2 ohne Wasserzusatz.
 Kurve C: H_2 mit Wasserzusatz.
 Kurve D: CO mit P_2O_5 .
 Kurve E: CO mit Wasserzusatz.

Daß die Reaktion durch Wasserentziehen gehemmt und durch Wasserzusatz beschleunigt wird, zeigt, daß sie keine einfache Reduktion des Zinnoxids durch Wasserstoff ist. Um zu sehen, ob die katalytische Wirkung des Wasserdampfes mit erhöhter Konzentration desselben noch weiter steigt, wurde eine Messung ausgeführt, bei der ein Gemisch $\text{SnO}_2 + 3 \text{CaO} + 0,05 \text{C}$ in einer bei 60°C mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffatmosphäre bei 900°C 30 Minuten lang erhitzt wurde. Es zeigte sich dabei, daß das Zinnoxid zu 54,6% in die säurelösliche Form umgewandelt wurde. Wir werden unten aus Fig. 4, Kurve II, sehen, daß dieser Reaktionsbetrag ungefähr dem gleich ist, der erhalten wird, wenn das Gemisch $\text{SnO}_2 + 3 \text{CaO} + 0,05 \text{H}_2$ ohne Wasserdampfzusatz 30 Minuten lang bei 900°C behandelt wird. Die Vermehrung des Wasserdampfes über eine gewisse Grenze hinaus steigert also seine Wirksamkeit nicht weiter.

9. Einfluß der Erhitzungsdauer und der Kalkmenge.

Verfolgt man den Zeitverlauf der Reaktion von Gemischen mit verschiedenen Kalkmengen bei verschiedener Erhitzungsdauer unter sonst gleichen normalen Bedingungen, so erhält man die Ergebnisse, die in Tabelle 3 und Fig. 4, 5 und 6 dargestellt sind. Hierbei wurde

Tabelle 3.

Einfluß der Erhitzungsdauer und der Kalkmenge bei 900° C. Reaktionsbeträge beim Erhitzen von Gemischen im Molenverhältnis $\text{SnO}_2 : X \text{ CaO} : 0,05 \text{ H}_2$.

Erhitzungs- dauer in Min.	Cassiterit $X = 1$	Künstliches SnO_2				
		$X = 0$	$X = 1$	$X = 3$	$X = 5$	$X = 7$
10	—	—	—	—	—	49,5
15	23,2 ¹⁾	—	19,5	58,2	—	—
20	—	—	—	—	—	90,0
30	—	—	—	—	—	95,0 ³⁾
40	—	—	—	—	—	95,2
60	32,9 ¹⁾	8,0 ²⁾	29,9	77,9	97,3	100,0
360	45,1 ¹⁾	—	37,2	85,0	—	100,0

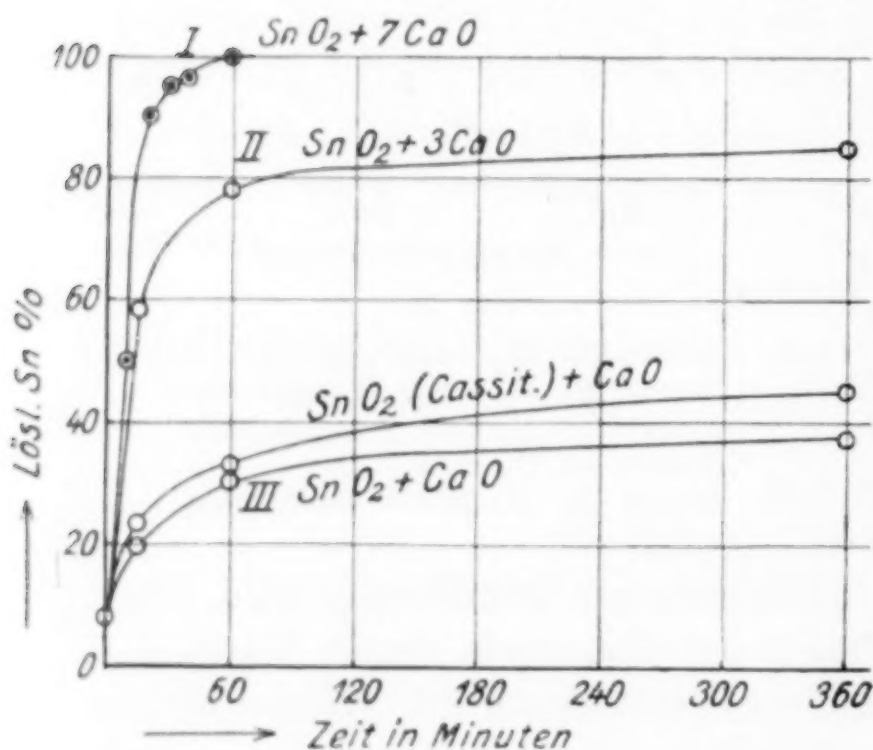


Fig. 4.

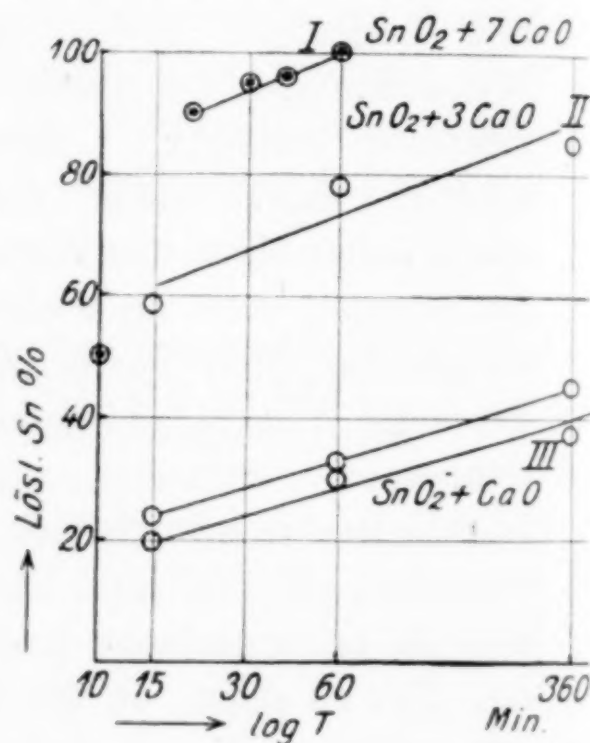


Fig. 5.

künstliches Zinnoxid einerseits und Cassiterit andererseits mit wechselnden Mengen Kalk innig gemischt, in Sauerstoff ausgebrannt, dann eine Zeitlang bei der Versuchstemperatur im Vakuum gehalten und nun erst eine bestimmte Menge Wasserstoff ($\text{SnO}_2 : 0,05 \text{ H}_2$) ein-

¹⁾ Hier wurde 0,035 Mol CO nebst Wasserdampf unter dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur anstatt 0,05 Mol Wasserstoff als Katalysator benutzt.

²⁾ Diese Zahl stellt den Mittelwert der Ergebnisse zweier Messungen dar, die 7,68 und 8,4% ergaben. Die Wasserstoffmenge war 0,10 Mol anstatt 0,05 Mol.

³⁾ Bei dieser Messung war die Wasserstoffmenge 0,0525 Mol anstatt 0,05 Mol.

geleitet. Der Reaktionsbetrag wurde nach den angegebenen Zeiten ermittelt.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, ist der Reaktionsbetrag direkt dem Logarithmus der Erhitzungsdauer proportional. Daß der Punkt für die Erhitzungsdauer von 10 Minuten erheblich aus der Reihe fällt, hängt damit zusammen, daß während der ersten 10 Minuten die Wasserbildung vor sich geht, wie unter Ziffer 10 näher auseinandergesetzt wird.

Fig. 6 gibt die Beziehung zwischen dem Reaktionsbetrag und der Molzahl des benutzten Kalkes bei einer Erhitzungsdauer von

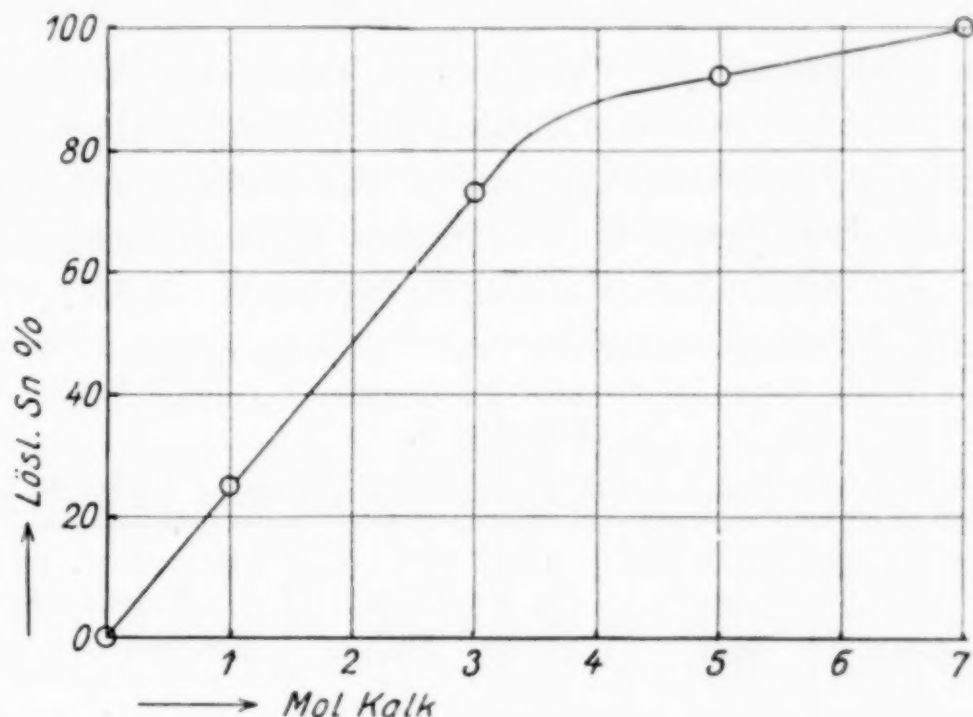


Fig. 6.

60 Minuten wieder. Dabei ist eine Korrektur dafür angebracht, daß 0,05 Mol H_2 auf freies SnO_2 (wenn solches tatsächlich zugegen ist) einwirkt und ungefähr 0,05 Mol SnO_2 ¹⁾ in das säurelösliche Oxydul umwandelt.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, ist die Umsetzung des Zinnoxids der vorhandenen Kalkmenge annähernd proportional, solange die Kalkmenge nicht rund 4 Mol SnO_2 übersteigt.²⁾ Dieser merkwürdige Sachverhalt deutet an, daß der Reaktionsbetrag auf diesem Gebiet durch die Oberflächengröße des angewandten Kalkes bestimmt wird. Wir stellen uns vor, daß die Oberfläche des Kalkes durch Einwirkung des Zinnoxids (oder eines Zwischenproduktes) in das Stannat umgewandelt wird und daß diese Stannatschicht die weitere gegen-

¹⁾ Näheres vgl. unter Ziffer 12.

²⁾ Diese Beziehung gilt auch dann annähernd, wenn anstatt der Reaktionsbeträge nach 60 Minuten Erhitzung die von anderer Erhitzungsdauer verglichen werden.

seitige Einwirkung der Reaktionsstoffe mechanisch verhindert. Ist diese Vorstellung richtig, so kann man erwarten, daß das Reaktionsprodukt trotz des großen Kalküberschusses an Wasser keinen Kalk abgeben wird, da das Stannat in Wasser unlöslich ist. Der Versuch zeigte, daß dies wirklich der Fall ist.¹⁾ Ferner müßte man auch erwarten, daß sich die Kalkreaktion sofort zeigen wird, sobald das Reaktionsprodukt in einem Mörser zermahlen und in Wasser suspendiert wird, da das Stannat spröde ist und die Stannatschicht durch das Zermahlen abgeschält wird. Tatsächlich hat der Versuch auch diese Erwartung vollständig bestätigt.

Es ist ferner vorauszusehen, daß ein Gemisch, welches wegen der Knappheit der Kalkmenge trotz des Vorhandenseins von freiem Zinnoxid zu einem Reaktionsstillstand gelangt ist, wieder reaktionsfähig wird, sobald man durch das Zermahlen die Stannatschicht mechanisch bricht und dann den Versuch fortsetzt. Diese Erwartung ist tatsächlich bestätigt gefunden worden, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle 4.

Zunahme der Stannatbildung durch Zermahlen: Erhitzung 1 Stunde bei 900° C.

Versuchs-Nr.	Zugesetzte Reaktionsstoffe		% Rückstand (unlös. SnO ₂)	Molenverhältnis, Stannatzinn: Totalkalk
	CaO g	SnO ₂ g		
1	1,588	0,612	0	1 : 7
(Das Reaktionsprodukt wurde zermahlen, SnO ₂ neu hinzugesetzt und Versuch wiederholt)				
2	0	0,612	0	2 : 7
(Das Reaktionsprodukt wurde zermahlen, SnO ₂ von neuem hinzugesetzt und Versuch wiederholt.)				
3	0	0,612	0	3 : 7
(Gleichfalls zermahlen, SnO ₂ von neuem hinzugesetzt und Versuch wiederholt.)				
4	0	0,612	11,7	3,5 : 7
(Das Reaktionsprodukt samt dem Rückstand zermahlen und Versuch ohne Zinnoxidzusatz wiederholt.)				
5	0	0	10,5	3,5 : 7

Bei der Wiederholung der Versuche Nr. 2—4 wurde das Reaktionsprodukt des direkt vorangegangenen Versuches zermahlen und

¹⁾ Die Reaktionsprodukte SnO₂ + 3CaO (Kurve II, Fig. 4, 5) und SnO₂ + CaO (Kurve III, Fig. 4, 5) nach 6stündiger Erhitzung zeigen, wenn sie mit Wasser geschüttelt werden, keine Spur von Calciumion, während das Gemisch SnO₂ + 5CaO nach einstündiger Erhitzung noch die Reaktion von Calciumion in Wasser zeigt.

ohne Kalkzusatz, aber mit neu hinzugesetztem Zinnoxid und Wasserstoff (im Molenverhältnis: neu zugesetztes Zinnoxid : neu zugesetztem Wasserstoff = 1 : 0,05) bei 900° C 1 Stunde lang erhitzt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, erscheint unlösliches SnO_2 erst bei dem vierten Zinnoxidzusatz, und zwar mit 11,7% des gesamten Zinnoxids. Mit anderen Worten wurde 88,3%¹⁾ der hinzugesetzten 4 Mole Zinnoxid durch 7 Mole Kalk gebunden, was einem Molenverhältnis 3,532 SnO_2 : 7 CaO oder mit 1% Genauigkeit SnO_2 : 2 CaO entspricht. Ferner zeigt der Versuch Nr. 5, daß beim weiteren Zermahlen und durch weitere Wiederholung des Versuches mit 0,05 Mol H_2 nur ein geringer Zuwachs des Reaktionsbetrages auftritt. Da die Menge des Zinnoxids, welches in Abwesenheit des freien Kalkes durch die hinzugefügten 0,05 Mole Wasserstoff reduziert und in das säurelösliche Oxydul umgewandelt wird, scheinbar gleich 0,05 Mol oder etwas geringer sein muß, so wird die Abnahme des Rückstandes durch den Versuch Nr. 5 ungefähr $0,05 \text{ SnO}_2 / 4 \text{ SnO}_2 = 1,2\%$ betragen müssen, was tatsächlich vollkommen bestätigt gefunden worden ist. Der Kalk ist also nicht imstande, mehr als 0,5 Mol SnO_2 pro Mol CaO aufzunehmen. Daß die Reaktionsprodukte von Nr. 4 und 5, Tabelle 4 niemals die Reaktion des Calciumions zeigen, einerlei, wie fein sie zermahlen und wie lange und gut sie mit Wasser geschüttelt sein mögen, ist ein anderer Beweis dafür, daß der Kalk mit 0,5 Mol SnO_2 pro Mol Kalk vollständig gesättigt ist. Wir glauben deshalb die genügenden Beweise dafür erbracht zu haben, daß sich aus Zinnoxid und Kalk eine Stannatschicht an der Kalkoberfläche bildet, die den weiteren Reaktionsfortschritt verhindert, und ferner, daß sich dabei ein Stannat von der Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$ ²⁾ bildet. Es ist bemerkenswert, daß die Oberfläche eines Moles Kalk in Gegenwart von relativ großen Mengen von Zinnoxid und unter unseren Versuchsbedingungen ungefähr mit etwa $\frac{1}{4}$ Mol SnO_2 vollständig gesättigt wird, vgl. Fig. 6.

¹⁾ Da der zugesetzte Wasserstoff (0,05 Mol) auf das freie SnO_2 einwirkt und es in das säurelösliche Oxydul umwandelt, sobald das SnO_2 in freiem Zustand in der Masse erscheint, so muß diese Zahl um etwa 0,05 Mol korrigiert werden. Das heißt, unter den säurelöslichen 88,3% ist 87,1% Stannatzinn, während 1,2% das durch die direkte Reduktion von SnO_2 (durch 0,05 H_2) entstandene Oxydulzinn ist. Dies macht das Molenverhältnis der Stannatreaktion zu 3,484 SnO_2 : 7 CaO , oder mit 0,5% Genauigkeit SnO_2 : 2 CaO .

²⁾ K. ZULKOWSKI (Chem. Ind. 24, 422; Chem. Zbl. 1901, II, 564) gibt einige Daten über diese Verbindung.

10. Druckänderung während des Reaktionsverlaufs bei 900° C.

Die erste Möglichkeit, die Reaktion quantitativ aufzuklären, besteht darin, daß man die Erhitzungskurve aufnimmt und das Zustandsdiagramm konstruiert. Wie schon unter Ziffer 7 auseinandergesetzt, erwies sich dies in unserem Falle leider nicht zweckdienlich. Deshalb wurde ein anderes Prinzip, nämlich die zeitliche Verfolgung der Druckänderung während der Reaktion bei konstanter Temperatur benutzt. Dazu wurde ein Mengenverhältnis $\text{SnO}_2:7\text{CaO}:0,12\text{H}_2$ gewählt und mittels der in Figur 1 abgebildeten Apparatur

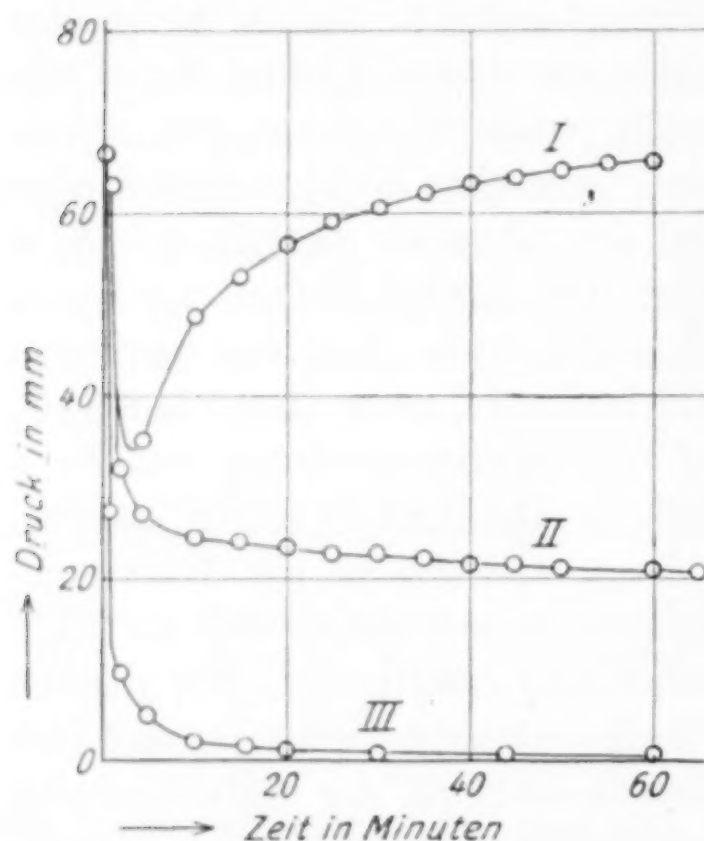


Fig. 7.

Kurve I: $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,12\text{H}_2$ ohne P_2O_5 (lösl. Sn 100%).

Kurve II: $\text{SnO}_2 + 0,12\text{H}_2$ ohne CaO und P_2O_5 (lösl. Sn 9%).

Kurve III: $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,12\text{H}_2$ mit P_2O_5 (lösl. Sn 78%).

zehn Stunden bei 900° C mittels einer Diffusionspumpe kräftig evakuiert worden war.

Um den Einfluß von Kalk und Wasserdampf auf die Druckänderung getrennt zu ermitteln, werden bei 90° C folgende Gemische gemessen:

1. $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,12\text{H}_2$; kein P_2O_5 (Fig. 7, Kurve I).
2. $\text{SnO}_2 + 0,12\text{H}_2$; kein CaO , kein P_2O_5 (Fig. 7, Kurve II).
3. $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,12\text{H}_2$; P_2O_5 (Fig. 7, Kurve III).

die Angabe des Manometers M_2 von dem Moment des Wasserstoffzusatzes an durch ein Kathetometer in bestimmten Zeitintervallen genau abgelesen. Dabei ist es natürlich notwendig, eine Nullmessung jeder eigentlichen Messung voranzuschicken, um die Druckänderung ohne Katalysator kennen zu lernen. Es zeigte sich dabei, daß der Druck in den Nullversuchen vom Anfangswert 0,001 mm mit einer meist beinahe konstanten Geschwindigkeit stieg, bis der Endwert von 0,02—0,06 mm nach einer Stunde erreicht wurde, wenn das reagierende Gemisch vorher genügend lange, d. h. über

Es wurde dabei beobachtet:

1. Flüssiges Wasser kondensierte sich gleich nach der Zuführung von Wasserstoff an der kalten Stelle des Reaktionsraumes, falls kein P_2O_5 zugegen war. Diese Erscheinung zusammen mit dem raschen Druckabfall am Anfang jeder Messung deutet an, daß zuerst eine Wasserbildung im Reaktionsgefäß vor sich geht, gleichviel ob Kalk zugegen ist oder nicht.

2. Beim ersten Versuche stieg der Druck nach dem ersten Abfall wieder an, wenn flüssiges Wasser im Reaktionsraum vorhanden war (Kurve I, Fig. 7). Dieser Anstieg blieb aus, wenn Kalk oder Wasser im Reaktionsraume fehlte (vgl. Kurven II und III). Dies deutet an, daß bei Anwesenheit von Kalk und Wasser ein Gas während der Reaktion entsteht. Ferner sieht man, daß die Kurve II, Fig. 7, einen konstanten Endwert des Druckes erreicht, der dem Sättigungsdruck des Wassers bei Zimmertemperatur entspricht. Der Verlauf von Kurve III zeigt, daß der Druck gegen Null konvergiert, daß also kein Gas entsteht, wenn das entstandene Wasser absorbiert wird.

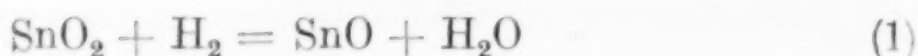
3. Wir sehen ferner¹⁾, daß die Menge des säurelöslichen Zinns (9%) bei Kurve II annähernd dem Wert entspricht, den der Gleichgewichtswert $SnO_2 + H_2 = SnO + H_2O$ und die Zersetzungsgeschwindigkeit des entstandenen Zinnoxyduls ($2SnO \rightarrow SnO_2 + Sn$) verlangen.

4. Da die Stannatbildung auch bei Kurve III weit fortschreitet, so kann die Druckzunahme nicht das Maß des Reaktionsbetrages sein. Vergleicht man Kurve I, Fig. 7 mit Kurve I, Fig. 4, so stellt sich heraus, daß in den ersten 10 Minuten, zur Zeit der größten Druckabnahme, die Stannatbildung beinahe zur Hälfte vor sich gegangen ist und daß nach 15 Minuten, also im Moment, in dem der Druck erst anfängt anzusteigen (Fig. 8), oder erst halb gestiegen ist (Fig. 7), die Reaktion schon fast beendet ist.

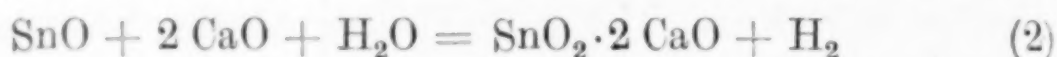
5. Bemerkenswert ist noch die Beobachtung, daß sich der reagierende Stoff während des Versuches in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (Kurve D, Fig. 3; Kurve III, Fig. 7) grau färbt, während er in Anwesenheit von Feuchtigkeit schön weiß bleibt (Kurve B und C, Fig. 3; Kurve I, Fig. 7). Der graugefärbte Stoff

¹⁾ Nähere Diskussion vgl. Ziffer 12.

wird weiß, wenn er im Vakuum in Gegenwart von Feuchtigkeit erhitzt wird. Da bei Abwesenheit von Feuchtigkeit Graufärbung auftritt und Stannatbildung fast ausbleibt (vgl. Kurve *D*, Fig. 3), und ferner, da sich der graugefärbte Stoff in Gegenwart von Feuchtigkeit ohne Katalysator in Stannat umwandelt, so wird die natürliche Annahme die sein, daß sich zuerst nach der Reaktionsgleichung



graues Zinnoxidul und Wasser bilden und weiter nach der Gleichung



Stannat entsteht unter Entwicklung von Wasserstoff, der von neuem auf Zinnoxid nach der Reaktion (1) einwirkt. Auf diese Weise wird der Wasserstoff immer wieder zurückgebildet, wenn nicht durch Phosphorpentoxid das Wasser der weiteren Reaktion entzogen und die Reaktion dadurch gehemmt wird. Wir stellen uns weiter vor, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (1) größer ist, als die der Reaktion (2). So lange genügende Mengen Zinnoxid und Kalk noch vorhanden sind, wird der Wasserstoff, welcher durch die Reaktion (2) entsteht, sofort in der Reaktion (1) aufgezehrt und deshalb muß der Wasserstoffdruck unter diesen Umständen äußerst klein sein. Diese Verhältnisse entsprechen dem Druckminimum in der Druck-Zeitkurve und der Bildung von flüssigem Wasser. Wird aber die wirksame Oberfläche des Zinnoxides klein genug, so verlangsamt sich die Reaktion (1) entsprechend, der Wasserstoff bleibt bestehen und der Druck steigt. Ist diese Annahme richtig, so folgt, daß die Reaktion fast abgelaufen ist, wenn der Druck steigt. Dies aber entspricht den Versuchsergebnissen.

II. Druckänderung bei niedrigen Reaktionstemperaturen.

Eine andere Versuchsreihe wurde ausgeführt, um die Veränderung der Druck-Zeitkurven bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, verläuft die Druck-Zeitkurve bei 800° C ähnlich, aber weniger ausgeprägt, wie bei 900° C; die Umwandlung erreicht schnell große Beträge und die Drucksteigerung ist deutlich zu erkennen. Bei 700° C ist aber die Druckerhöhung innerhalb einer Stunde nicht mehr zu beobachten und die Stannatbildung ist auch weit davon entfernt, vollständig zu sein. Nach unserer Vorstellung bedeutet dies, daß bei 700° C die gasentwickelnde Reak-

tion (2) so langsam und die gasverbrauchende Reaktion (1) verhältnismäßig so schnell vor sich geht, daß in Gegenwart von freiem

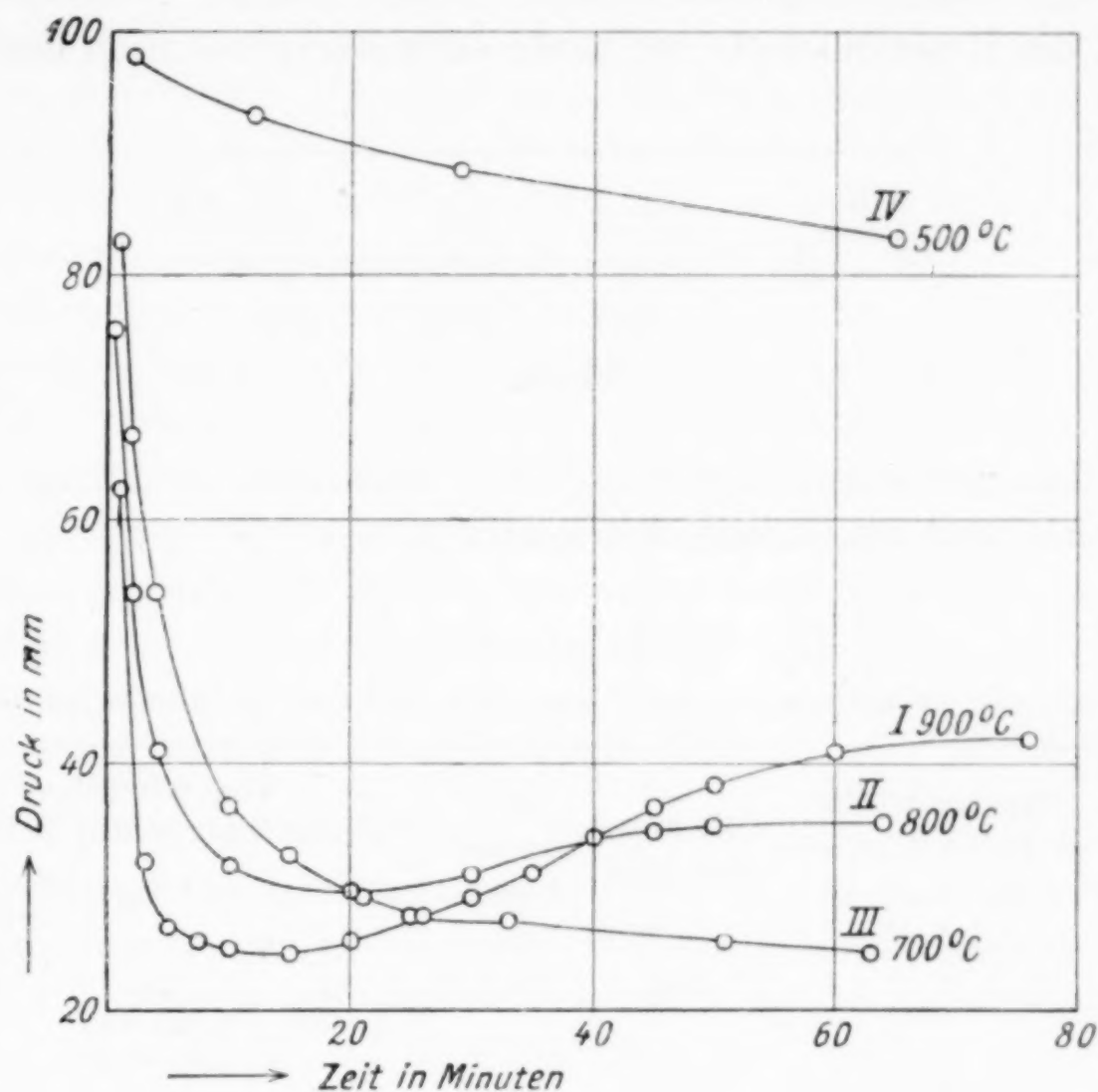


Fig. 8.

Kurve I: $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,12\text{H}_2$ bei 900°C (Reaktionsbetrag 100%).
 Kurve II: „ „ bei 800°C („ 93%).
 Kurve III: „ „ bei 700°C („ 56%).
 Kurve IV: „ „ bei 500°C („ 11%).

Zinnoxid keine Druckerhöhung eintritt. Dieser Sachverhalt ist bei 500°C noch mehr ausgeprägt und die Reaktion schreitet innerhalb einer Stunde nur um etwa 11% fort.

12. Versuche mit getrennten Reagenzien.

Es wurde schon (Ziffer 1, 2) erwähnt, daß die katalytische Reaktion zwischen Cassiterit und Kalk auch dann eintritt, wenn diese festen Stoffe nicht gemischt werden. Um diese Erscheinung näher zu studieren, wurde die in Fig. 1 abgebildete Vorrichtung mit einigen kleinen Abänderungen benutzt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in der Ziffer 6, abgesehen davon, daß CaO und SnO_2 in dem Porzellanschiffchen Z, Fig. 1, nicht gemischt, sondern ge-

trennt untergebracht waren. Es war ein kleiner eiserner, magnetisch beweglicher Rührer *R* (Fig. 9) vorgesehen, der sich an der kalten Stelle des Reaktionsraumes befand. Dieser Rührer erlaubte nach Bedarf die Reaktionsstoffe im Laufe eines Versuches nach dem Er-

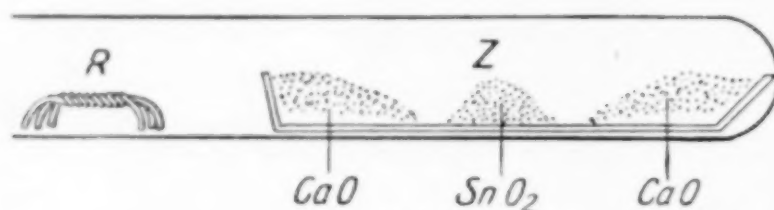


Fig. 9.

kalten zusammenzumischen, ohne die Apparatur zu öffnen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

Stannatbildung bei getrenntem SnO_2 bzw. SnO und CaO (1 Stunde bei 900°C).

Vers.- Nr.	Reaktionsstoffe im Molenverhältnis $\text{SnO}_2 : \text{CaO} : \text{H}_2$			Mit oder ohne P_2O_5	Re- aktions- betrag	Von 100 Teilen lösliches Zinn werden gefunden:		
						auf CaO	auf SnO_2	auf Ge- fäßwand
1	1	7	0,1	ohne	34,2	82 (weiß)	18 (grau bis gelbweiß)	0
2	1	7	0,1	mit	10,1	84,4 (grau)	14,4 (grau)	1,2 (Spiegel)
3	1	7	1,0	ohne	87,6	74,8 (grau)	25,2 (grau)	0
4	$\text{SnO} : \text{CaO} : \text{H}_2$ 1 7 0			mit	83,0	60,4 (grau)	4,5 (weiß)	35,1 (grau)

Man sieht, daß sich Stannat auch dann bildet, wenn sich die festen Reaktionsstoffe nicht berühren; auf dem Kalk findet man die Hauptmenge des löslichen Zinns. Daß die Stannatbildung am Kalke, aber nicht am Zinnoxid erfolgt, läßt sich leicht dadurch beweisen, daß keine Spur von Calcium auf dem Zinnoxid gefunden wird. Daß lösliches Zinn im Zinnoxid gefunden wird, hängt damit zusammen, daß das Zinnoxid grau wird, also entweder in metallisches Zinn oder in Oxydul verwandelt und deshalb löslich wird. Zur Entscheidung der Frage, ob das Zinn sich in Form des Metalles oder des Oxyduls verflüchtigt, hilft uns die Erwägung, daß metallisches Zinn bei 900°C bekanntlich einen Sättigungsdruck aufweist, der in der Größenordnung von 10^{-3} mm liegt, während

das Oxydul sehr flüchtig sein kann. Denn, wie BONHOEFFER¹⁾ richtig hervorhebt, ist in der vierten Gruppe des periodischen Systems Kohlenoxyd viel flüchtiger als CO_2 und C, SiO ist gasförmig¹⁾, während SiO_2 und Si bekanntlich wenig flüchtig sind. Analog sollte SnO flüchtiger sein als SnO_2 und Sn. Einen Experimentalbeweis bringt der Versuch Nr. 4, Tabelle 5, wobei das KAHLBAUM'sche Zinnoxidul erhitzt und gefunden wurde, daß es sich bis auf einen verhältnismäßig geringen Rückstand verflüchtigte. Ein ergänzender Experimentalbeweis besteht darin, daß das metallische Zinn unter denselben Versuchsbedingungen erhitzt und gefunden wurde, daß kein meßbarer Gewichtsverlust bei einstündiger Erhitzung bei 900°C eintritt. Bei dem Versuch mit Zinnoxidul muß man nur darauf achten, daß das Oxydul bei 900°C teilweise in Oxyd und Metall zerfällt, und zwar nach MAEDA²⁾ um 48,9% während zweistündiger Erhitzung bei 800°C .³⁾

Es sei noch bemerkt, daß in Gegenwart des Phosphorpentoxyds weniger Zinnoxidul sich verflüchtigt, als in Gegenwart von Feuchtigkeit⁴⁾ (vgl. Versuch Nr. 1 und 2, Tabelle 5), was auch nach dem oben dargelegten Reaktionsmechanismus völlig zu erwarten ist. Die Versuchsanordnung von Fig. 9 erlaubte uns, die Reaktionsstoffe, nachdem sie in getrenntem Zustande der Wirkung des Katalysators ausgesetzt sind, zusammenzumischen und den Versuch fortzusetzen, ohne die Apparatur auseinander zu nehmen und ohne den Katalysator von neuem hinzuzusetzen. Es ergab sich, daß die in getrenntem Zustande mit dem Katalysator behandelten Reaktionsstoffe durch Mischung einfach in das Stannat umgewandelt wurden (d. h. lösliches Sn 100%), was auch aus unserer Theorie bezüglich des Reaktionsmechanismus ohne weiteres zu erwarten ist. Immerhin ist es bemerkenswert, daß der Oxyduldampf eine besondere Neigung zeigt, auf der Kalkoberfläche sich zu kondensieren. Nur auf dieser tritt es auf, aber weder auf der Oberfläche des ebenso heißen Quarz-,

¹⁾ K. F. BONHOEFFER, Chem. Zbl. 1928, I, 2068; Z. physik. Chem. 131 (1928), 363—365.

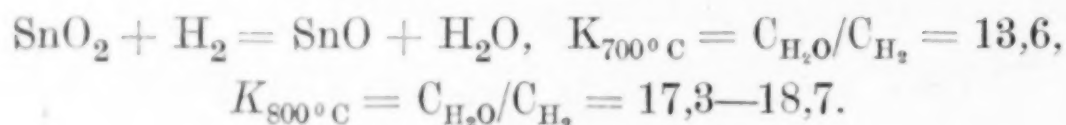
²⁾ T. MAEDA u. S. YAMANE, Bull. Japan. Inst. Phys. Chem. Research 3 (1924), 173.

³⁾ Nach Versuch Nr. 4, Tabelle 10, bilden sich 17% SnO_2 und 17% Sn aus SnO durch einstündige Erhitzung bei 900°C .

⁴⁾ Dasselbe Ergebnis (nur in viel kleinerem Maße) ist gefunden worden, wenn beim Versuch das metallische Zinn anstatt des Oxyduls genommen wurde.

noch Porzellengefäße. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß sich eine experimentelle Schwierigkeit bei der Behandlung von Zinnoxidul (bzw. von einem Reaktionsgemisch, aus dem das Oxydul entsteht) in einem Quarzrohr bei hohen Temperaturen fühlbar machte, da der Oxydulampf die durchsichtige Quarzoberfläche bei 900° C in ganz kurzer Zeit stark angriff und das Rohr undurchsichtig und undicht machte.

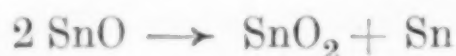
Zum Schlusse noch einige Worte über die Reduktion des Zinnoxids durch Wasserstoff. In Abwesenheit von Kalk wurde bei einstündiger Erhitzung von 0,10 Mol $H_2 + 1$ Mol SnO_2 bei 900° C einmal 0,0765 Mol, das andere Mal 0,084 Mol, Mittelwert 0,08 Mol SnO_2 , in lösliche Form verwandelt und dabei kein merklicher Wasserstoffdruck beobachtet. Nach WÖHLER und BALZ¹⁾ betragen die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



Diese werden schätzungsweise ergeben:

$$K_{900^\circ} = 24, \quad C_{H_2} = 4\%, \quad C_{H_2O} = 96\%.$$

Bei Kurve II, Fig. 8, also schätzungsweise $p_{H_2} = \frac{2}{3}$ mm bei Kurve III, Fig. 8, $p_{H_2} = 0$, was keineswegs unseren Messungsergebnissen widerspricht. Zieht man aber in Erwägung, was MAEDA und YAMANE²⁾ festgestellt haben, nämlich, daß die Zersetzung des Zinnoxiduls



bei zweistündiger Erhitzung bei 800° C um 48,9% fortschreitet, so folgt, daß diese Zersetzung bei der Gleichgewichtsmessung



auch berücksichtigt werden müßte.

Wie schon erwähnt, haben wir bei einstündiger Erhitzung des Zinnoxiduls tatsächlich festgestellt, daß 17% desselben in das unlösliche Zinnoxid umgewandelt wird, also insgesamt 34% des Oxyduls zersetzt wird. Wir stellen uns deshalb die Reaktion zwischen Zinnoxid und Wasserstoff in unserem Falle vor: zuerst tritt die Reduktion $ZnO_2 + H_2 \rightarrow ZnO + H_2O$ ein, deren Gleich-

¹⁾ L. WÖHLER u. O. BALZ, Z. Elektrochem. 27 (1921), 414.

²⁾ T. MAEDA u. S. YAMANE, l. c.

gewichtslage nur eine kleine Menge freien Wasserstoffs übrig läßt, das entstandene Zinnoxidul aber zersetzt sich mit der Zeit teilweise wieder in das Metall und Oxyd so, daß die Menge des entstandenen säurelöslichen Zinns durch Einwirkung der x Mol Wasserstoff auf überschüssiges Zinnoxid weniger als x Mol, aber in der Regel mehr als $x/2$ Mol beträgt, oder in anderen Worten weniger als die, welche die Reaktion $\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ verlangt, aber mehr als die, welche der Reaktion $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und zwar in wechselnder Menge je nach der Erhitzungsdauer.

Zusammenfassung.

Die katalytische Reaktion der Stannatbildung aus Zinnoxid und Kalk wurde experimentell untersucht und gefunden, daß

1. das Gemisch der beiden Stoffe ohne Zusatz erhitzt kaum Stannat bildet,

2. in Gegenwart einer Spur verschiedener Katalysatoren, besonders aber von Reduktionsmitteln, die Reaktion stark beschleunigt und selbst der Cassiterit in einer halben Stunde bei 900°C vollständig in die säurelösliche Form umgewandelt wird,

3. diese Umwandlung auch dann eintritt, wenn die beiden Stoffe nicht gemischt, sondern getrennt erhitzt werden,

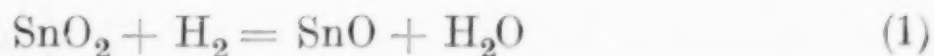
4. diese Reaktion durch Entziehen der Feuchtigkeit stark gehemmt wird,

5. die Reaktion sich an der Oberfläche des Kalkes abspielt,

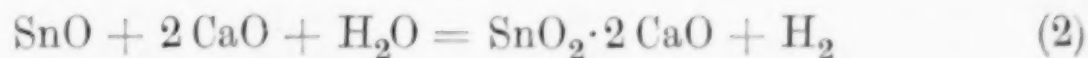
6. das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ hat.

7. Die Druckänderung während des Reaktionsverlaufes wurde zeitlich verfolgt und eine Theorie für den Reaktionsmechanismus aufgestellt, welche besagt, daß

8. als Zwischenprodukt Zinnoxidul durch Reduktion nach der Gleichung



entsteht und dann weiter nach der Reaktion



sich unter Entwicklung derselben Menge Wasserstoffgas Stannat bildet. Der Wasserstoff wirkt von neuem auf Zinnoxid nach der

Reaktion (1) so lange ein, bis das Zinnoxid im wesentlichen verzehrt ist. Schließlich wurde gezeigt, daß

9. das Zinnoxidul flüchtig ist und sich verflüchtigt mit Vorliebe auf Kalk kondensiert. Daß die Reaktion auch dann fortschreitet, wenn das Zinnoxid und Kalk sich gesondert im Reaktionsraume befinden, wurde dadurch erklärt, daß das Zinnoxidul durch die Gasphase wandert.

Tokyo-Ookayama, *Physikalisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Mai 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1929.

Über die innere Reibung gemischter Lösungen.

Von W. HERZ und FRITZ HIEBENTHAL.

Untersuchungen über die innere Reibung wäßriger gemischter Lösungen sind schon vielfach ausgeführt worden; doch glauben wir, daß die Darstellungsart der Ergebnisse, wie wir sie im nachfolgenden bieten, bisher wohl noch nicht zur Anwendung gelangt ist. Wir beabsichtigten zu untersuchen, um wieviel die innere Reibung des Wassers durch Auflösung von Salzen verändert wird im Vergleich zur Veränderung der Viskosität wäßriger Nichtelektrolytlösungen durch dieselben Salze.

Die Bestimmung der Viskositäten erfolgte in der üblichen Weise, wie es in den zahlreichen Abhandlungen über innere Reibung aus unserer Abteilung früher beschrieben worden ist. Das gleiche gilt auch für die Reinheit der benutzten Materialien.

Wir wollen als erstes Beispiel unserer Untersuchungen die innere Reibung des Kochsalzes in Wasser, in einer 1 n-Harnstofflösung und in einer 1 n-Traubenzuckerlösung angeben. In der Tabelle 1 stehen unter N die Normalitäten der Lösungen an NaCl, unter d die spez. Gewichte der wäßrigen Kochsalzlösungen (bezogen auf 4° C), unter η die absoluten inneren Reibungen, unter Δ die Erhöhungen gegenüber der absoluten inneren Reibung des Wassers (die bei 25° 0,008949 und bei 70° 0,004144 beträgt) und unter % die prozentualen Erhöhungen, derart berechnet, daß die Δ -Werte zur Viskosität des Wassers in Beziehung gesetzt wurden.

Tabelle 1.

N	25°				70°			
	d	η	Δ	%	d	η	Δ	%
0,5	1,0175	0,009381	0,000432	4,8	0,9986	0,004344	0,000200	4,8
1,0	1,0369	0,009780	0,000831	9,3	1,0176	0,004594	0,000450	10,9
2,0	1,0746	0,010824	0,001875	21,0	1,0537	0,005145	0,001001	24,2
3,0	1,1084	0,012105	0,003156	35,3	1,0866	0,005745	0,001601	38,6
4,0	1,1472	0,013955	0,004906	54,8	1,1233	0,006491	0,002347	56,6

In Tabelle 2 geben wir die Viskositäten von verschieden konzentrierten Kochsalzlösungen, die gleichzeitig immer noch 1 Mol

Harnstoff pro Liter aufgelöst haben. Das spez. Gewicht der 1-normalen wäßrigen Harnstofflösung beträgt bei 25° 1,0129 und bei 70° 0,9935; die zu diesen Temperaturen gehörenden inneren Reibungen sind 0,009243 und 0,004327. Die Bezeichnungen in der Tabelle 2 sind entsprechend wie bei Tabelle 1; nur bedeuten jetzt Δ und $\%$ die Erhöhungen der Viskosität der Kochsalzlösungen gegenüber der als Lösungsmittel benutzten 1 n-Harnstofflösung.

Tabelle 2.

N	25°				70°			
	d	η	Δ	$\%$	d	η	Δ	$\%$
0,5	1,0326	0,009738	0,000495	5,4	1,0123	0,004613	0 000286	6,6
1,0	1,0516	0,010332	0,001089	11,8	1,0309	0,004868	0,000541	12,5
2,0	1,0893	0,011478	0,002235	24,2	1,0672	0,005478	0,001151	26,6
3,0	1,1253	0,013109	0,003866	41,8	1,1025	0,006169	0,001842	42,6
4,0	1,1611	0,015275	0,006032	65,3	1,1273	0,006927	0,002600	60,1

In Tabelle 3 werden schließlich die analogen Bestimmungen für Kochsalzlösungen aufgeführt, die gleichzeitig 1 Mol Traubenzucker im Liter enthalten. Die Traubenzuckerlösungen hatten wir so lange stehen lassen, daß die bekannten, unmittelbar nach der Auflösung des Traubenzuckers in Wasser erfolgenden Umwandlungen sich bereits vollzogen hatten, bevor wir das Kochsalz dazu gaben. Die spez. Gewichte der 1-normalen wäßrigen Traubenzuckerlösungen sind bei 25° 1,0615 und bei 70° 1,0417 und die Viskositäten 0,014280 und 0,005929. In der Tabelle 3 sind unter Δ und $\%$ die Erhöhungen der inneren Reibungen der Kochsalzlösungen gegenüber der als Lösungsmittel dienenden 1 n-Traubenzuckerlösung mitgeteilt.

Tabelle 3.

N	25°				70°			
	d	η	Δ	$\%$	d	η	Δ	$\%$
0,5	1,0819	0,01517	0,00089	6,2	1,0549	0,006268	0,000339	6,4
1,0	1,1002	0,01608	0,00180	12,6	1,0791	0,006693	0,000764	14,4
2,0	1,1306	0,01828	0,00400	28,0	1,1147	0,007626	0,001697	32,0
3,0	1,1723	0,02135	0,00707	49,5	1,1493	0,008713	0,002784	52,5
4,0	1,2069	0,02549	0,01121	78,5	1,1827	0,010413	0,004484	84,6

Abgesehen von ganz geringfügigen Unregelmäßigkeiten zeigt sich, daß die prozentualen Erhöhungen der Viskosität durch Auflösung von Chlornatrium bei 70° stets größer sind als bei 25°, und daß die prozentualen Erhöhungen am kleinsten bei reinem Wasser,

größer bei Harnstofflösungen und am stärksten bei Traubenzuckerlösungen sind. Im nachfolgenden (Tabelle 4) haben wir die Verhältnisse der prozentualen Viskositätserhöhungen entsprechend konzentrierter NaCl-Lösungen in der Weise zusammengestellt, daß die Quotienten aus den Prozentzahlen bei Wasser zu den Prozentzahlen in Harnstoff- bzw. Traubenzuckerlösungen gebildet wurden.

Tabelle 4.

Wäßrige zu harnstoffhaltigen Lösungen		Wäßrige zu traubenzucker- haltigen Lösungen	
25°	70°	25°	70°
$\frac{4,8}{5,4} = 0,89$	$\frac{4,8}{6,6} = 0,73$	$\frac{4,8}{6,2} = 0,77$	$\frac{4,8}{6,4} = 0,75$
$\frac{9,3}{11,8} = 0,79$	$\frac{10,9}{12,5} = 0,87$	$\frac{9,3}{12,6} = 0,74$	$\frac{10,9}{14,4} = 0,76$
$\frac{21,0}{24,2} = 0,87$	$\frac{24,2}{26,6} = 0,91$	$\frac{21,0}{28,0} = 0,75$	$\frac{24,2}{32,0} = 0,76$
$\frac{35,3}{41,8} = 0,84$	$\frac{38,6}{42,5} = 0,91$	$\frac{35,3}{49,5} = 0,71$	$\frac{38,6}{52,5} = 0,73$
$\frac{54,8}{65,3} = 0,84$	$\frac{56,6}{60,1} = 0,94$	$\frac{54,8}{78,5} = 0,70$	$\frac{56,6}{84,6} = 0,67$

Die Quotienten sind innerhalb jeder Reihe ziemlich gleich. Bei den Unregelmäßigkeiten ist zu berücksichtigen, daß jeder Quotient zwei Versuchsergebnisse enthält, von denen jedes mit wenn auch nur geringen experimentellen Fehlern behaftet sein kann, die, wenn sie zufälligerweise nach verschiedener Richtung liegen, verhältnismäßig sehr bedeutende Unterschiede zu veranlassen vermögen.

Die entsprechenden Versuche wie mit NaCl haben wir weiterhin mit den Chloriden von Mg, Ba und Sr angestellt. Um Platz zu sparen, wollen wir im folgenden nur die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammenfassen. In der Tabelle 5 steht zuerst die Formel des benutzten Salzes; dann folgen für die Temperatur 25° C die Äquivalentnormalitäten N des Salzes in den Lösungen, darauf d die spez. Gewichte der rein wäßrigen Lösungen, im Anschluß daran die absoluten Viskositäten ρ der wäßrigen Lösungen, ρ_H der wäßrigen Salzlösungen + 1 Mol Harnstoff (im Liter) und ρ_T der wäßrigen Salzlösungen + 1 Mol Traubenzucker (im Liter). Zu jedem ρ -Wert ist die Differenz Δ gegenüber der Grundflüssigkeit (Wasser oder 1 n-Harnstoff- bzw. Traubenzuckerlösung) und unter % der prozentuale Unterschied mitgeteilt. Schließlich stehen unter Q_H und Q_T die

wie oben gebildeten Quotienten der prozentualen Viskositäts-
erhöhungen. Ebenso wird eine analoge Aufzählung der Verhältnisse
für 70° angegeben.

Tabelle 5.

<i>N</i>	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%	<i>q_H</i>	<i>A</i>	%	<i>q_T</i>	<i>A</i>	%	<i>Q_H</i>	<i>Q_T</i>
MgCl₂												
25°												
0,5	1,0159	0,009758	0,000309	9,0	0,010270	0,001027	11,1	0,016094	0,001814	12,7	0,81	0,71
1,0	1,0349	0,010780	0,001831	20,5	0,011372	0,002129	23,0	0,018082	0,003802	26,6	0,89	0,77
2,0	1,0716	0,013105	0,004156	46,4	0,014004	0,004761	51,5	0,023156	0,008876	62,2	0,90	0,73
4,0	1,1409	0,020106	0,011157	124,7	0,022177	0,012934	139,9	0,040015	0,025735	180,2	0,89	0,69
70°												
0,5	0,9983	0,004481	0,000337	8,1	0,004748	0,000421	9,7	0,006565	0,000636	10,7	0,83	0,76
1,0	1,0173	0,004896	0,000752	18,1	0,005197	0,000870	20,1	0,007308	0,001379	23,3	0,90	0,78
2,0	1,0542	0,005921	0,001777	40,9	0,006315	0,001988	45,9	0,009115	0,003186	53,7	0,93	0,80
4,0	1,1244	0,008512	0,004368	105,4	0,009476	0,005149	119,0	0,014650	0,008721	147,1	0,89	0,73
SrCl₂												
25°												
0,5	1,0319	0,009581	0,000632	7,1	0,010005	0,000752	8,1	0,015628	0,001348	11,9	0,88	0,60
1,0	1,0658	0,010262	0,001313	14,7	0,010762	0,001519	16,4	0,017057	0,002777	19,4	0,90	0,76
2,0	1,1310	0,011838	0,002889	32,3	0,012648	0,003405	36,8	0,020554	0,006274	43,9	0,88	0,74
4,0	1,2604	0,016740	0,007791	87,1	0,018283	0,009040	97,8	0,032993	0,018713	131,0	0,89	0,66
70°												
0,5	1,0130	0,004461	0,000317	7,6	0,004705	0,000378	8,7	0,006481	0,000552	9,3	0,87	0,82
1,0	1,0461	0,004832	0,000688	16,6	0,005124	0,000797	18,4	0,007099	0,001170	19,7	0,90	0,84
2,0	1,1104	0,005705	0,001561	37,7	0,006148	0,001721	39,8	0,008652	0,002723	45,9	0,95	0,82
4,0	1,2366	0,008138	0,003994	96,4	0,008643	0,004316	99,6	0,013027	0,007098	119,7	0,97	0,80
BaCl₂												
25°												
0,5	1,0418	0,009505	0,000556	6,2	0,009934	0,000691	7,5	0,015570	0,001290	9,0	0,83	0,69
1,0	1,0863	0,010054	0,001105	12,3	0,010669	0,001426	15,4	0,016812	0,002532	17,7	0,80	0,69
2,0	1,1738	0,011353	0,002404	26,9	0,012226	0,002983	32,3	0,019822	0,005542	38,8	0,83	0,69
70°												
0,5	1,0234	0,004446	0,000302	7,3	0,004692	0,000365	8,4	0,006510	0,000581	9,8	0,87	0,74
1,0	1,0407	0,004693	0,000549	13,3	0,005097	0,000770	17,8	0,007060	0,001131	19,1	0,74	0,70
2,0	1,1517	0,005525	0,001381	33,3	0,005910	0,001583	36,6	0,008416	0,002487	41,9	0,91	0,79

Ganz ebenso wie beim NaCl zeigt sich auch bei den Barium- und Strontiumsalzlösungen, daß fast durchgehend die prozentualen Viskositätserhöhungen bei 70° größer als bei 25° sind, während es bei den Magnesiumchloridlösungen umgekehrt ist. Die prozentualen Erhöhungen sind am geringsten bei Wasser, größer bei harnstoffhaltigen und am stärksten bei traubenzuckerhaltigen Lösungen. Die Quotienten aus den prozentualen Erhöhungen der Wasserviskositäten zu den Erhöhungen der Harnstoff- bzw. Traubenzuckerlösungen erscheinen ziemlich ähnlich, wobei die Zahlen für Traubenzuckerlösungen zu kleineren Werten neigen.

Abschließend kann also gesagt werden, daß die Erhöhung der Viskosität, welche eine Grundflüssigkeit (Wasser, Harnstofflösung, Traubenzuckerlösung) durch Auflösung eines Salzes erfährt, nach der Natur der Grundlösung individuell verschieden ist, daß jedoch ähnliche Salze auch ähnliche Wirkungen haben.

Ein anderes Bild als in diesen Fällen erhalten wir, wenn statt der bisher gebrauchten Salze Kaliumhaloide zur Verwendung kommen, von denen bekannt ist, daß sie bei niedrigen Konzentrationen und Temperaturen die innere Reibung des Wassers erniedrigen. Schreiben wir die Tabelle 6 für wäßrige KCl-Lösungen ebenso wie die entsprechende Tabelle 1 für NaCl-Lösungen, so haben wir:

Tabelle 6.

25 °					70 °			
<i>N</i>	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%
0,5	1,0200	0,008932	-0,000017	-0,19	1,0016	0,004245	0,000101	2,4
1,0	1,0425	0,008894	-0,000055	-0,61	1,0236	0,004365	0,000221	5,3
2,0	1,0863	0,008994	+0,000045	+0,50	1,0662	0,004581	0,000437	10,5
3,0	1,1282	0,009193	+0,000244	+2,7	1,1074	0,004906	0,000762	18,4

Entsprechend bei KCl-Lösungen, die außerdem 1-normal an Harnstoff (Tabelle 7) und 1-normal an Traubenzucker (8) sind:

Tabelle 7.

25 °					70 °			
<i>N</i>	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%
0,5	1,0357	0,009267	0,000024	0,26	1,0157	0,004451	0,000124	2,9
1,0	1,0577	0,009331	0,000088	0,95	1,0370	0,004544	0,000217	5,0
2,0	1,1010	0,009417	0,000174	1,9	1,0795	0,004839	0,000512	11,8
3,0	1,1430	0,009852	0,000609	6,6	1,1205	0,005214	0,000887	20,5

Tabelle 8.

25 °					70 °			
<i>N</i>	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>A</i>	%
0,5	1,0846	0,01431	0,00003	0,21	1,0646	0,006093	0,000164	3,1
1,0	1,1045	0,01433	0,00005	0,35	1,0847	0,006289	0,000360	6,8
2,0	1,1481	0,01507	0,00079	5,5	1,1268	0,006989	0,001060	20,0
3,0	1,1898	0,01541	0,00113	7,9	1,1677	0,007255	0,001326	25,0

Schließlich erhalten wir die Quotienten der prozentualen Viskositätsänderungen der rein wäßrigen Lösungen gegenüber den Harnstoff bzw. Traubenzucker haltenden (vgl. die Schreibweise von Tabelle 4).

Tabelle 9.

Wäßrige zu harnstoffhaltigen Lösungen		Wäßrige zu traubenzucker- haltigen Lösungen	
25°	70°	25°	70°
$\frac{-0,19}{0,26} = -0,73$	$\frac{2,4}{2,9} = 0,83$	$\frac{-0,19}{0,21} = -0,90$	$\frac{2,4}{3,1} = 0,77$
$\frac{-0,61}{0,95} = -0,64$	$\frac{5,3}{5,0} = 1,06$	$\frac{-0,61}{0,35} = -1,74$	$\frac{5,3}{6,8} = 0,78$
$\frac{0,50}{1,9} = 0,26$	$\frac{10,5}{11,8} = 0,89$	$\frac{0,50}{5,5} = 0,91$	$\frac{10,5}{20,0} = 0,52$
$\frac{2,7}{6,6} = 0,41$	$\frac{18,4}{20,5} = 0,89$	$\frac{2,7}{7,9} = 0,34$	$\frac{18,4}{25,0} = 0,74$

Bei den wäßrigen Lösungen treten bei 25° und niedrigen Konzentrationen die negativen Werte für Δ auf; aber auch in den übrigen Fällen mit Viskositätserhöhungen bleiben die Differenzen hinter den Zahlen bei den übrigen Salzen zurück. Bei 70° ist die Ähnlichkeit im Verhalten der kaliumchloridhaltigen Lösungen mit den anderen Salzen größer als bei 25°, und das äußert sich auch besonders deutlich in den Quotienten der Tabelle 9, wo die Zahlen für 25° gänzlich von den anderen entsprechenden Quotienten abweichen und auch von einer zahlenmäßigen Übereinstimmung untereinander keine Rede mehr ist.

Noch stärker sind diese Erscheinungen beim Kaliumjodid ausgeprägt, worauf sich die letzte Tabelle 10 bezieht.

Tabelle 10.

25°					70°			
N	d	η	Δ	%	d	η	Δ	%
Rein wäßrige Lösung								
0,5	1,0573	0,008481	-0,000468	- 5,2	1,0370	0,004196	0,000052	1,3
1,0	1,1166	0,008352	-0,000597	- 6,7	1,0944	0,004236	0,000092	2,2
2,0	1,2336	0,008111	-0,000838	-11,8	1,2080	0,004431	0,000287	6,9
4,0	1,4649	0,008468	-0,000481	- 5,4	1,4318	0,004963	0,000819	19,8
Harnstoffhaltige Lösung								
0,5	1,0726	0,008993	-0,000250	- 2,7	1,0510	0,004398	0,000071	1,6
1,0	1,1310	0,008773	-0,000470	- 5,1	1,1082	0,004473	0,000146	3,4
2,0	1,2471	0,008658	-0,000585	- 6,3	1,2205	0,004685	0,000358	8,3
4,0	1,4770	0,009235	-0,000008	- 0,1	1,4438	0,005389	0,001062	24,5
Zuckerhaltige Lösungen								
0,5	1,1201	0,01394	-0,00034	- 2,4	1,0985	0,005936	0,000007	0,1
1,0	1,1784	0,01361	-0,00067	- 4,7	1,1551	0,006064	0,000035	0,7
2,0	1,2953	0,01340	-0,00088	- 6,2	1,2685	0,006355	0,000426	8,0
4,0	1,5244	0,01466	+0,00028	+ 2,7	1,4917	0,007442	0,001513	28,5

Wäßrige zu harnstoffhaltigen Lösungen		Wäßrige zu traubenzucker- haltigen Lösungen	
25°	70°	25°	70°
$\frac{-5,2}{-2,7} = 1,93$	$\frac{1,3}{1,6} = 0,81$	$\frac{-5,2}{-2,4} = 2,17$	$\frac{1,3}{0,1} = 13,0$
$\frac{-6,7}{-5,1} = 1,31$	$\frac{2,2}{3,4} = 0,65$	$\frac{-6,7}{-4,7} = 1,42$	$\frac{2,2}{0,7} = 3,14$
$\frac{-11,8}{-6,3} = 1,87$	$\frac{6,9}{8,3} = 0,83$	$\frac{-11,8}{-6,2} = 1,90$	$\frac{6,9}{8,0} = 0,86$
$\frac{-5,4}{-0,1} = 54,0$	$\frac{19,8}{24,5} = 0,81$	$\frac{-5,4}{+2,7} = -2,0$	$\frac{19,8}{28,5} = 0,69$

*Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung des
chemischen Instituts, den 14. Oktober 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1929.

Die Zunahme der Dichte von Gläsern nach Erstarrung unter erhöhtem Druck und die Wiederkehr der natürlichen Dichte durch Temperatursteigerung.

Von G. TAMMANN und E. JENCKEL.

Mit 2 Figuren im Text.

Läßt man ein erweichtes Glas unter hohem Druck erstarren, so nimmt das Glas nach Senkung des Druckes auf 1 kg/cm^2 ein kleineres Volumen ein, hat also eine größere Dichte, als dasselbe Glas, welches unter dem Druck von 1 kg/cm^2 erstarrte, während bei der Kristallisation eine ähnliche Änderung der Dichte nicht eintritt. Auch bei Stoffen, die als Kristalle und Gläser bekannt sind, wie bei Salicin und Phenolphthalein ändert sich die Dichte mit dem Erstarrungsdruck nur bei der glasigen Erstarrung, nicht bei der Kristallisation. Erwärmt man das unter hohem Druck erstarrte Glas, so stellt sich die natürliche Dichte des unter 1 kg/cm^2 erstarrten Glases in einem gewissen Temperaturintervall wieder her.

Der Einfluß des Druckes auf die Dichte, der während der Erstarrung der Gläser herrschte, wurde früher nach einem anderen Verfahren festgestellt¹⁾, wobei sich für Selen- und Salicinglas nach Erstarrung unter 3000 kg/cm^2 eine Zunahme der Dichte Δd von 0,47 bzw. 0,54% ergab. Um diesen bisher unbekannten Einfluß des Erstarrungsdruckes zu höheren Drucken und an Stoffen mit Erweichungsintervallen bei höheren Temperaturen zu verfolgen, wurde ein anderes Verfahren angewandt.

Um die Gläser unter dem Druck von 5700 kg/cm^2 erstarren zu lassen, wurden sie in eine zylindrische Kupferhülse gebracht, welche, eingefettet oder umgeben von schuppigem Graphit, sich in einem Stahlzylinder mit verschiebbarem Stempel befand. Nachdem dann der Stahlzylinder auf eine Temperatur t_1 oberhalb der Temperatur t_g des Beginnes der Sprödigkeit erhitzt war, wurde der Stempel in einer hydraulischen Presse mit 5700 kg/cm^2 belastet. Nach Abkühlung wurde die Kupferhülse aus dem Stahlzylinder gedrückt und aufgeschnitten.

¹⁾ G. TAMMANN u. W. JELLINGHAUS, Ann. d. Phys. [5], 2 (1929), 277.

Die Dichte der Gläser wurde teils durch Schwebenlassen, teils durch Wägen im Pyknometer bestimmt.

Bei den Dichtebestimmungen durch Schwebenlassen wurde bestimmt die mittlere Dichte, bei der die Hälfte der Glasstückchen eines Preßstückes in der Schwebeflüssigkeit zu Boden sank, während die andere Hälfte zur Oberfläche stieg. Außerdem wurde die Dichte der schwersten und leichtesten Anteile bestimmt. Während die Dichte der ungepreßten Gläser in engen Grenzen schwankt, werden diese Grenzen bei den unter Druck erstarrten Gläsern weiter. Die unter hohem Druck erstarrten Gläser wurden beim Herauspressen aus dem Stahlzylinder von schieferigen Rissen durchsetzt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei die Dichte an den Rissen abnimmt.

Die Wägung im Pyknometer geschah unter trockenem Petroleum. Jede Wägung wurde dreimal ausgeführt, nachdem jedesmal der Pyknometerstopfen neu eingesetzt war.

Um die in den Rissen befindliche Luft durch die Flüssigkeit zu ersetzen, wurden die Glasstückchen mit der Flüssigkeit unter eine Luftpumpe gebracht. Beim Auspumpen entwichen aus den Rissen viele Luftbläschen unter Steigen der Stückchen, jedoch blieb etwa 0,01 des Volumens der Risse an Luft zurück, wodurch die Dichte des unter hohem Druck erstarrten Glases nur zu klein ausgefallen sein kann. Wenn die Glasstückchen im Pyknometer mit Petroleum unter die Luftpumpe gebracht waren, so wurden sie bevor die Wägung erfolgte, dreimal mit frischem Petroleum abgespült.

	Mittlere Dichte des ungepreßten Glases	Δd			t_g	t_1
		max.	mittl.	min.		
B_2O_3	$1,813 \pm 0,11\%_{/0} \quad (17,5^0)$ $- 0,55\%_{/0}$	6,83	6,13	4,73	240—250 ⁰	290 ⁰
„	$1,823 \pm 0,14\%_{/0} \quad (17,5^0)$ $- 0,38\%_{/0}$	5,20	5,11	4,57	240—250 ⁰	295 ⁰
* B_2O_3	1,808 (20,0 ⁰)	—	7,25	—	240—250 ⁰	300 ⁰
* $V_2O_5 + 12,3\%_{/0} P_2O_5$ ¹⁾	2,913 (20,0 ⁰)	—	5,12	—	320—330 ⁰²⁾	320 ⁰
* $V_2O_5 + 25,4\%_{/0} P_2O_5$	2,745 (20,0 ⁰)	—	8,12	—	330—340 ⁰²⁾	320 ⁰
* $NaPO_3$	2,484 (20,0 ⁰)	—	-0,06	—	280—290 ⁰	325 ⁰
* As_2O_3	3,703 (20,0 ⁰)	—	0,21	—	180 ⁰	210 ⁰
Kolophonium	$1,089 \pm 0,02\%_{/0} \quad (15,5^0)$ $- 0,02\%_{/0}$	0,30	0,07	-0,02	33 ⁰	76 ⁰
Phenolphthalein	$1,308 \pm 0\%_{/0} \quad (15,5^0)$	0,68	0,61	0,44	76 ⁰	110 ⁰
„	1,310 (15,5 ⁰)	—	0,55	—	76 ⁰	110 ⁰
„	$1,307 \pm 0,08\%_{/0} \quad (16,8^0)$ $- 0,08\%_{/0}$	0,69	0,62	0,58	76 ⁰	120 ⁰

¹⁾ Beim Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit P_2O_5 wird etwas V_2O_5 unter Abgabe von Sauerstoff reduziert.

²⁾ Fadenziehtemperatur; wegen der Undurchsichtigkeit des Glases ist die Temperatur der erzwungenen Reißbildung t_g nicht zu ermitteln, sondern nur die höhere Fadenziehtemperatur.

In der vorstehenden Tabelle sind die mittleren Dichten der ungepreßten Gläser nach der Schwebemethode mit den Abweichungen der Dichte der schwersten und leichtesten Teile angegeben. Die pyknometrisch bestimmten Dichten sind durch ein Sternchen gekennzeichnet. Die Dichtezunahmen der gepreßten Gläser Δd sind in Prozenten der Dichte des ungepreßten Glases angegeben. Hierbei ist unterschieden zwischen der mittleren Dichte, der maximalen Dichte der schwersten und der minimalen der leichtesten Teilchen. Ferner ist die Temperatur des Beginnes der Sprödigkeit t_g angegeben und die höhere Temperatur t_1 , auf welche das Glas erhitzt wurde, bevor man es dem Druck von 5700 kg/cm² aussetzte.

Die Temperatur des Erstarrungsintervalles ist von geringerem Einfluß auf die Zunahme der Dichte beim Erstarren unter erhöhtem Druck, als die chemische Zusammensetzung des Glases, denn bei B₂O₃ und P₂O₅-haltiger V₂O₅ beträgt die Dichtezunahme 5—8%, während sie bei NaPO₃ und As₂O₃ innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Dasselbe trifft für Kolophonium zu, während an Phenolphthalein eine geringe Dichtezunahme zu beobachten ist.

Die früher für Selen- und Salicinglas bestimmten Dichtezunahmen beim Erstarren unter 3000 kg/cm² würden beim Erstarrungsdruck von 5700 kg/cm² nach der Formel

$$\frac{\Delta d_1}{V p_1} = \frac{\Delta d_2}{V p_2}$$

eine Dichtezunahme von 0,65 bzw. 0,74% ergeben. Sie wären also von derselben Größenordnung, wie die für Phenolphthalein gefundene.

Die Wiederkehr der natürlichen Dichte beim Erwärmen.

Bei den unter Druck erstarrten Gläsern beginnt die erste Verringerung der Dichte schon im spröden Zustande, bei B₂O₃ nach dem Erwärmen auf Temperaturen etwa 100° unterhalb der Temperatur beginnender Sprödigkeit.

Bei den Versuchen wurden die Gläser in der Schwebeflüssigkeit bzw. im Petroleum je 1,5 Stunden auf die angegebenen Temperaturen erwärmt, nötigenfalls in zugeschmolzenen Glasröhrchen.

In Fig. 1 ist die Änderung der Dichte des gepreßten B₂O₃-Glases nach dem Erhitzen in Prozenten der mittleren Dichte des ungepreßten Glases angegeben. Die Kurve *a* bezieht sich auf B₂O₃-Teilchen maximaler Dichte, die Kurve *c* auf die minimaler und die Kurve *b*

auf eine mittlere Dichte, bei der in der Schwebeflüssigkeit die Hälfte der Teilchen nach oben stieg und die Hälfte nach unten fiel. Die Kurve *d* bezieht sich auf einen zweiten Versuch, bei dem die Dichte im Pyknometer bestimmt wurde.

Die Änderung der Dichte eines V_2O_5 -Glases mit 25,4% P_2O_5 nach dem Erhitzen gibt folgende Tabelle wieder:

Temperatur	20	100	155	215	270	310°
Δd	8,12	8,52	7,63	5,75	3,64	2,57%

Nach dem Erwärmen auf 150° hat sich die Dichte des gepreßten Glases bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht merklich geändert, sie fällt aber nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen schnell ab.

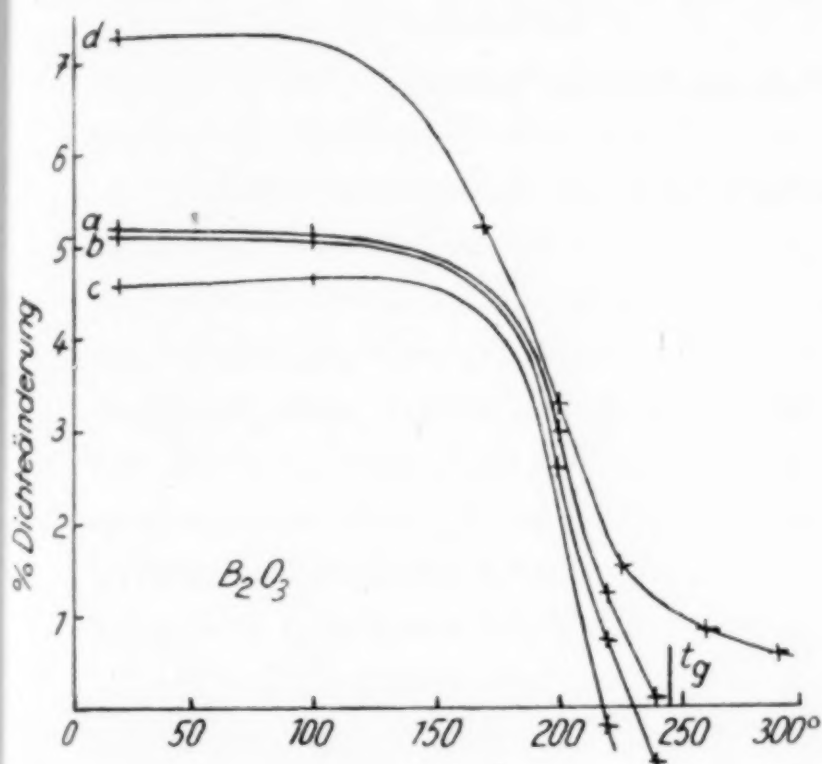


Fig. 1.

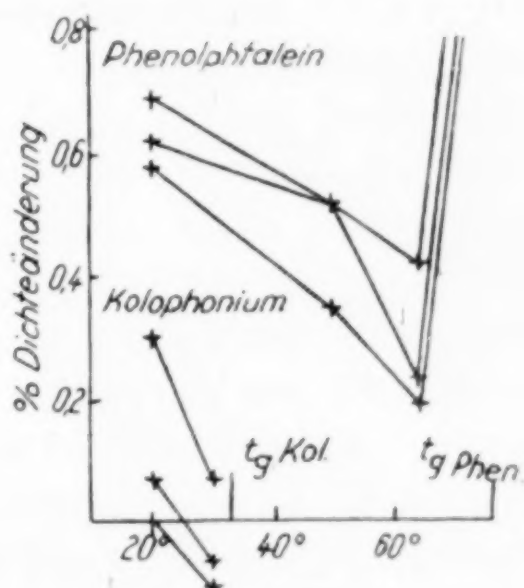


Fig. 2.

Die Dichteänderungen des unter 8000 kg/cm² erstarrten Kolophoniums und Phenolphthaleins sind in Fig. 2 wiedergegeben. Das gepreßte Kolophonium zeigt schon nach dem Erwärmen auf 30° seine natürliche Dichte. Beim gepreßten Phenolphthalein nimmt die Dichte nach dem Erwärmen bis auf 65° ab, bei weiterem Erwärmen aber nimmt sie zu. Bei 85° beträgt die Dichtezunahme 2,20% infolge von Kristallisation, wobei die Glasstückchen trübe werden.

Das Anwachsen der Dichte mit wachsendem Druck, unter dem das Glas erstarrt und die Wiederherstellung der natürlichen Dichte beim Erhitzen des Glases steht in einem losen Zusammenhang mit der Dichteänderung abgeschreckter Gläser beim Erhitzen.

Von A. Q. TOOL und E. E. HILL¹⁾ wurde festgestellt, daß die Dichte von abgeschrecktem Flintglas nach dem Erhitzen auf 350° um 0,12% zunimmt, nach weiterem Erhitzen um 0,33% abnimmt, bis nach dem Erhitzen auf 500° der Grenzwert, die natürliche Dichte, erreicht ist.

In einem abgeschreckten Glasstück sind die äußeren Schichten Druckspannungen, die inneren Zugspannungen unterworfen. Wenn die Grenze zwischen den Druck- und Zugspannungen sich beim Erhitzen nach innen verschiebt, so kann dadurch die Dichte zunehmen, und wenn der Druck in den Schichten mit Druckspannungen sinkt, so wird die Dichte abnehmen.

¹⁾ A. Q. TOOL u. E. E. HILL, Journ. Soc. Glass Technol. 9 (1925), 185.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1929.

Reaktionen des Titansesquioxys mit Eisenoxyden.¹⁾

Von F. HALLA.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der röntgenographischen Untersuchung der Produkte, die beim Erhitzen eines innigen Gemisches von Ti_2O_3 und FeO bzw. Fe_2O_3 in stöchiometrisch äquivalenten Mengen auf 1000°C entstehen.²⁾ Um in den Pulverdiagrammen die neugebildeten Stoffe von den unveränderten Komponenten unterscheiden zu können, wurden, sofern dies angezeigt schien, auch von diesem Diagramme aufgenommen.

Ausgangsstoffe. FeO wurde durch vorsichtiges Glühen von chemisch reinem Oxalat hergestellt, Fe_2O_3 von Merck bezogen. Von letzterer Substanz (allerdings von einer Probe anderer Provenienz) lag bereits ein Diagramm vor, das mit dem von BÖHM und GANTER³⁾ ausgewerteten vorzüglich übereinstimmte. Von Ti_2O_3 waren, nach der Methode von FRIEDEL und GUÉRIN⁴⁾ zwei Präparate hergestellt worden; das erste, I, jedoch nicht aus TiO_2 , sondern aus Titansäurehydrat (dunkel-blaugraues Pulver), das zweite, II, aus Titansäureanhydrid (dunkelviolettblaue mikroskopische Nadelchen).

Die Pulveraufnahme von I zeigte folgende Linien (Tabelle 1), die weder mit denen des von LUNDE⁵⁾ beschriebenen Titansesquioxys vom Typus des α -Korunds noch mit denen irgendeiner der drei bekannten TiO_2 -Modifikationen (Rutil, Anatas, Brookit) übereinstimmen. Da es zweifelhaft ist (s. w. u.), ob hier eine neue Ti_2O_3 -Modifikation oder ein komplexes niedrigeres Oxyd vorliegt, bezeichnen wir diese Substanz in Hinkunft mit „Titanoxyd I“; bei der Her-

¹⁾ Der Inhalt der Arbeit ist auszugsweise bei E. DITTLER, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (im Erscheinen) veröffentlicht. Da die ausgewerteten Pulverdiagramme möglicherweise von Interesse sind, seien sie hier in extenso wiedergegeben.

²⁾ Die Präparate sind im Mineralogischen Institut der Universität Wien hergestellt worden. Herr Prof. DITTLER, der ihre Untersuchung für die oben erwähnte Arbeit benötigte, hat sie mir zur Bearbeitung übergeben.

³⁾ BÖHM u. GANTER, Ztschr. Kristallogr. **69** (1929), 17.

⁴⁾ FRIEDEL u. GUÉRIN, Compt. rend. **82** (1878), 509, 972.

⁵⁾ G. LUNDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 343.

stellung der Mischungen wurde als Molekulargewicht das des Ti_2O_3 in Rechnung gestellt.

Tabelle 1.

Titanoxyd I aus Titansäurehydrat. Diagramm DS Nr. 104.
Fe-K-Strahlung.

Linie Nr.	Int.	θ	$\sin \theta$	
1	<i>m</i>	16°	0,276	β von Nr. 2
2	<i>sst</i>	17 57'	0,308	
3	<i>ss</i>	21 06	0,357	
4	<i>st</i>	23 24	0,397	
4a?	<i>ss</i>	25 54	0,437	
5	<i>m</i>	26 39	0,449	β von Nr. 7
5a	<i>s</i>	28 58	0,484	
6	<i>s</i>	31 48	0,527	
7	<i>sst</i>	35 21	0,579	
8	<i>st</i>	36 57	0,601	
9	<i>ss</i>	40 57	0,656	
10	<i>m</i>	41 57	0,669	
11	<i>m</i>	43 33	0,689	
12	<i>st</i>	45 27	0,713	
13	<i>ss</i>	48 27	0,748	
14	<i>ss</i>	50 57	0,777	β von Nr. 19? β von Nr. 20?
15	<i>ss</i>	55 33	0,825	
16	<i>ss</i>	56 48	0,837	
17	<i>m</i>	61 30	0,879	
18	<i>m</i>	62 24	0,886	
19	<i>m</i>	66 54	0,920	
20	<i>ss</i>	68 39	0,931	

Es gelang nicht, diese Werte durch eine quadratische Form darzustellen. Die Substanz kann entweder eine noch unbekannte Form des Ti_2O_3 oder ein durch partielle Reduktion beim Erhitzen entstandenes niedrigeres Titanoxyd darstellen. Für erstere Möglichkeit lassen sich Gründe anführen (s. w. u.). Ein ähnliches Präparat scheint LUNDE (l. c.) bei der Reduktion von TiO_2 im Wasserstoffstrom erhalten zu haben.

Das aus Titansäureanhydrid erhaltene Präparat „II“ gab die in Tabelle 2 angeführten Linien, die sich mittels der von LUNDE (l. c.) angegebenen rhomboedrischen Parameter $a = 5,42 \text{ \AA}$ und $\alpha = 56^\circ 32'$ sehr gut indizieren ließen, wie der Vergleich der in der letzten Spalte von Tabelle 2 nach

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a \sin \varepsilon \sin \alpha} \sqrt{\Sigma h^2 - 2 \cos \varepsilon \Sigma h k} = 0,1825 \sqrt{\Sigma h^2 - 0,714 \Sigma h k},$$

$$\left(\cos \varepsilon = \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right),$$

berechneten Werte mit den gefundenen zeigt. Es liegt also hier die α -Korund-Form des Ti_2O_3 vor.

Tabelle 2.

 α -Ti₂O₃, Präparat II. Diagramm DS Nr. 118.

Cu-K-Strahlung.

Linie Nr.	Int.	θ	$\sin \theta$ gef.	MILLER'scher Index	$\sin \theta$ ber.
1	<i>s</i>	16° 39'	0,287	211	0,286
2	<i>s</i>	17 45	0,305	$\bar{1}10$	0,301
3	<i>ss</i>	20 24	0,349	$\bar{1}11$	0,352
4	<i>m</i>	24 36	0,416	220	0,414
5	<i>s</i>	27 3	0,455	321	0,454
5a	<i>st</i>	27 18	0,459	$\bar{2}10$	0,463
6	<i>ss</i>	28 18	0,474	$\bar{2}11$	0,474
7	<i>s</i>	31 6	0,517	310	0,512
8	<i>m</i>	31 36	0,524	$\bar{2}11, 331$	0,521, 0,526
9	<i>s</i>	36 21	0,593	$\bar{2}20$	0,600
10	<i>ss</i>	38 39	0,625	$3\bar{1}1, 330$	0,624, 0,623
11	<i>m</i>	41 39	0,665	$32\bar{1}$	0,660
12	<i>m</i>	43 36	0,690	420	0,692
13	<i>m</i>	46 27	0,725	400	0,730
14	<i>s</i>	51 57	0,787	$4\bar{1}1$	0,790
15	<i>ss</i>	53 24	0,803	511	0,800
16	<i>s</i>	56 27	0,833	440	0,832
17	<i>st</i>	58 36	0,854	520	0,855
18	<i>s</i>	62 3	0,883	411	0,875
19	<i>s</i>	66 6	0,914	500	0,913
20	<i>m</i>	68 54	0,933	$\bar{4}20$	0,925

Die Reaktionsprodukte.

1 Titanoxyd I + 1 Fe₂O₃ (Präparat 6). Das Diagramm stellt sich als eine Superposition einer Gruppe „gekörnter“ und einer Gruppe „ungekörnter“ Linien dar; die Probe enthält also mindestens zwei Substanzen von ganz verschiedener Korngröße. Die „gekörnten Linien“ fallen bei niedrigen Glanzwinkeln mit denen des Titanoxydes I vollständig zusammen, entfernen sich aber bei höheren Glanzwinkeln mehr und mehr von ihnen; alle starken Linien des unvermischten Titanoxyds I sind vorhanden und zwar in derselben Intensitätsabstufung wie dort, so daß trotz der Abweichungen kein Zweifel über ihre richtige Zuordnung bestehen kann. Wir geben sie in der nachstehenden Tabelle 3 (S. 424) wieder.

Die „gekörnten“ Linien dieses Diagramms, sowie die ihnen entsprechenden Linien des Titanoxyds I gehören also ein und derselben Substanz an, die wohl als chemisches Individuum zu betrachten ist, da sie fähig ist, Mischkristalle zu bilden; denn nur durch eine Veränderung der Parameter infolge Mischkristallbildung mit einer der andern außerdem anwesenden Komponenten ist die systematische Abweichung der Linien von Tabelle 3 von den korrespondierenden in Tabelle 1 zu erklären.

Tabelle 3.

„Gekörnte“ Linien des Titanoxyds I aus Präparat 6 (1 Titanoxyd I + 1 Fe₂O₃).

Nr. der entspr. Linie in Tab. 1	Int.	θ	$\sin \theta$
2	<i>m</i>	18° 6'	0,311
4	<i>m</i>	23 42	0,402
4a	<i>s</i>	26 9	0,441
5	<i>st</i>	27 12	0,457
7	<i>sst</i>	36 24	0,593
8	<i>m</i>	37 54	0,614
12	<i>sst</i>	47 4	0,733

Außerdem finden sich in dem Diagramm des Präparates 6 die stärksten Linien des Fe₂O₃; zur Unterscheidung der Linien des Fe₂O₃ von denen des α -Ti₂O₃ (die sich aus Tabelle 2 auf Fe-Strahlung umrechnen lassen) würde die Versuchsgenauigkeit angesichts der weitgehenden Isomorphie beider Stoffe nicht hinreichen; der Vergleich der Intensitäten spricht aber deutlich dafür, daß es sich um Fe₂O₃ und nicht um sekundär gebildetes α -Ti₂O₃ handelt, wie dies auch von vornherein wahrscheinlicher ist.

Nicht den Komponenten, sondern einem neuentstandenen Reaktionsprodukt sind die in Tabelle 4 enthaltenen Linien zuzuschreiben. Auch hier war eine Indizierung nicht möglich.

Tabelle 4.

Reaktionsprodukt aus 1 Titanoxyd I + 1 Fe₂O₃ (Präparat 6). Fe-K α -Strahlung.

Nr. der Linie in Diagramm DS 106	Int.	θ	$\sin \theta$
4	<i>s</i>	19° 39'	0,326
8	<i>s</i>	24 42	0,418
9	<i>s</i>	26 9	0,441
12	<i>ss</i>	29 36	0,494
13	<i>s</i>	30 39	0,510
15	<i>st</i>	32 42	0,538 ?
16	?	34 3	0,560
20	<i>m</i>	39 45	0,621
23	<i>sd</i>	42 33	0,663
24	<i>s</i>	43 33	0,673 ?
25	<i>ss</i>	44 42	0,703
25a	<i>ss</i>	45 39	0,715
26	<i>sst</i>	47 9	0,733
27	<i>sss</i>	48 39	0,751
28	<i>sss</i>	51 57	0,788 ?
29	<i>sss</i>	52 9	0,790
30	<i>sss</i>	53 18	0,802
31	<i>m</i>	55 15	0,822 ?
33	<i>ss</i>	59 36	0,863 ?
34	<i>s</i>	64 36	0,903 ?
36	<i>s</i>	69 15	0,935 ?

Ein beigesetztes Fragezeichen bedeutet, daß die Zuordnung der Linie zu dem selbständigen Reaktionsprodukt zweifelhaft ist.

1 α - Ti_2O_3 + 1 Fe_2O_3 (Präparat 7). Das Diagramm zeigt gegenüber dem vorigen ein etwas anderes Bild. Von Fe_2O_3 (bzw. α - Ti_2O_3) ist nur die stärkste Linie vorhanden ($\theta = 21^\circ 3'$); ferner finden sich merkwürdigerweise auch hier die in Tabelle 3 ausgewiesenen stärksten Linien des Titanoxids I, endlich einige neue Linien (Tabelle 5), die nur teilweise mit den in Tabelle 4 angeführten Linien des Reaktionsproduktes von Titanoxyd I mit Fe_2O_3 übereinstimmen.

Tabelle 5.

Reaktionsprodukt aus 1 α - Ti_2O_3 + 1 Fe_2O_3 (Präparat 7).
DS 135. Fe-K-Strahlung.

Nr.	Int.	θ	$\sin \theta$	Anmerkung
5	<i>m</i>	24°46'	0,419	vgl. Nr. 8 Tab. 4.
7	<i>s</i>	27 58	0,469	
8	<i>m</i>	29 32	0,493	vgl. Nr. 12 Tab. 4
9	<i>st</i>	31 36	0,524	vielleicht β -Linie
10	<i>s</i>	32 46	0,541	vgl. Nr. 15 Tab. 4
11	<i>s</i>	34 4	0,560	vgl. Nr. 16 Tab. 4.
14	<i>sst</i>	39 22	0,634	? FeO (022)?

Trotzdem wäre es nicht unmöglich, daß die Reaktionsprodukte das Fe_2O_3 mit α - Ti_2O_3 und mit Titanoxyd I identisch sind; denn die Linie 7 obiger Tabelle könnte, wegen der kräftigeren Exposition des Diagramms DS 135 nur auf diesem und nicht auf den andern Diagrammen erschienen sein. Eine Schwierigkeit bereitet höchstens die Linie 14, die aber mit großer Genauigkeit mit der Linie (022) des FeO (vgl. w. u.) zusammenfällt. Ist diese Zuordnung zutreffend, dann ergibt sich aus den vorstehenden Versuchsergebnissen mit einiger Wahrscheinlichkeit folgendes Gesamtbild:

Unser Titanoxyd I ist eine neue Form des Ti_2O_3 . Mit Fe_2O_3 reagiert es in gleicher Weise wie α - Ti_2O_3 , wobei ersteres zu FeO reduziert wird; dafür muß auch eine äquivalente Menge des Ti_2O_3 oxydiert werden, sei es zu TiO_2 oder zu einem zwischen Ti_2O_3 und TiO_2 liegenden Oxyd. Es lassen sich auch einige der Linien aus Tabelle 4 dem Rutil zuordnen; doch ist die Unsicherheit zu groß, um hieraus Schlüsse zu ziehen. Einzuwenden wäre hiergegen, daß dann auch FeO-Linien bei Präparat 6 auftreten müßten, aber nicht beobachtet werden konnten.

Einen weiteren Hinweis für die Zulässigkeit, das Titanoxyd I chemisch mit Ti_2O_3 zu identifizieren, sehen wir darin, daß es mit FeO unter Spinellbildung reagiert (vgl. die Untersuchung des folgenden Präparates).

1 Titanoxyd I + 1 FeO (Präparat 5). Nach Aussieben der Linien des unveränderten Titanoxyds I bleiben die in der nachstehenden Tabelle 6 verzeichneten übrig, die teils dem FeO, teils einer neugebildeten kubisch kristallisierenden Substanz zuzuschreiben sind, deren Translationsgruppe, nach dem Auslöschungsgesetz zu schließen, flächenzentriert ist.

Tabelle 6.

1 Titanoxyd I + 1 FeO; Diagramm DS 107. Fe-K-Strahlung.

Nr.	Int.	θ	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber. für FeO ¹⁾	Index	
3	<i>s</i>	19° 9'	0,328		022	0,116
4a	<i>ss</i>	21 45	0,371		113	0,117
5	<i>m</i>	23 9	0,393	0,387	111	
7	<i>m</i>	29 42	0,495		133	0,113 ₈
9a	<i>s</i>	36 27	0,594		115,333	0,114 ₂
10	<i>st</i>	39 6	0,631	0,634	022	
11	<i>m</i>	42 57	0,681		135	0,115 ₁
12a	<i>s</i>	48 9	0,745	0,742	113	
13	<i>m</i>	50	0,766	0,766	222	
14	<i>s</i>	63 39	0,896	0,897	004	
16	<i>m</i>	70 24	0,942		446,028	0,114 ₂
17	<i>m</i>	74 18	0,963		228,066	0,113 ₈

Mittel: $0,1142 \pm 0,0003$
 $a = 8,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Der Wert der Kantenlänge des Elementarwürfels, 8,47 Å, legt es bereits nahe, daß eine Substanz vom Spinelltypus, jedenfalls FeO·Ti₂O₃, vorliegt. Diese Annahme wird noch durch folgende Erwägungen gestützt:

Nach der nahezu vollständigen Isomorphie von Fe₂O₃ und α -Ti₂O₃ ist zu erwarten, daß einem Spinell der Formel FeO·Ti₂O₃ nahezu dieselbe Elementarwürfel-Kantenlänge zukommen werde, wie dem „Spinell“ FeO·Fe₂O₃ (Magnetit). Da für letzteren tatsächlich $a = 8,41 \text{ \AA}^2$), so ist unserer Erwartung jedenfalls sehr genau entsprochen.

Macht man weiter die allerdings nur angenähert gültige Annahme, daß sich die Dichte der neuen Substanz aus der Dichte des FeO, $d = 5,99^3$) und der des Ti₂O₃ ($d = 4,58$)⁴⁾ nach der Mischungs-

¹⁾ Nach der quadratischen Form $\sin \theta = 0,224 \sqrt{\Sigma h^2}$, wobei $a = 4,31 \text{ \AA}$ für Fe₃O₄-haltiges FeO gesetzt ist (WYCKOFF und CRITTENDEN; vgl. EWALD und HERMANN, Strukturbericht 1913—1926, Z. Kristallogr. 1928).

²⁾ S. HOLGERSON, vgl. „Strukturbericht“.

³⁾ WYCKOFF u. CRITTENDEN, Z. Kristallogr. 63 (1926), 144.

⁴⁾ H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 71 (1929), Ref. 277.

regel berechnen läßt, so erhält man für die Dichte des Spinells $d = 4,97$ und damit nach der BRAGG'schen Beziehung die Anzahl der Molekeln pro Elementarwürfel zu

$$Z = 8,5 \sim 8,$$

wie es bei Spinellen sein muß.

Umgekehrt berechnet sich aus der Kantenlänge die wirkliche Dichte des Stoffes zu $d = 4,68$.

Die neuentstandene Substanz ist daher mit ziemlicher Zuverlässigkeit als Spinell identifiziert.

Zusammenfassung.

1. Die Pulverdiagramme der beiden aus TiO_2 durch Reduktion nach FRIEDEL und GUÉRIN hergestellten Titanoxyde wurden aufgenommen; hierbei wurde bei Verwendung von Titansäureanhydrid als Ausgangsstoff das bereits von LUNDE dargestellte $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$, bei Verwendung von Titansäurehydrat ein anderes Titanoxyd erhalten, welches wahrscheinlich eine neue Form des Ti_2O_3 ist.

2. Die Reaktionsprodukte dieser beiden Oxyde mit Fe_2O_3 bzw. FeO wurden untersucht. In letzterem Falle konnte die Entstehung eines Titanspinells $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ mit $a = 8,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und der Dichte $d = 4,68$ festgestellt werden.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung und die Herstellung der Präparate bin ich Herrn Prof. E. DITTLER-Wien zu Dank verpflichtet, ebenso dem Leiter unseres Instituts, Herrn Prof. E. ABEL, für sein förderndes Interesse.

Wien, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule. September 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1929.

Berichtigung zur Arbeit:

Über die potentiometrische Titration von Cerisulfat.

Von KIN'ICHI SOMEYA.

Nach Abschluß meiner Arbeit¹⁾ „Über die potentiometrische Titerstellung von Cerisulfat“, in welcher die potentiometrische Titration von Cerisulfat mit Kaliumferrocyanid und umgekehrt behandelt wurde, erschien eine Mitteilung von N. H. FURMAN²⁾ über den gleichen Gegenstand. Während Verfasser zeigen konnte, daß Cerisulfat direkt mit Kaliumferrocyanid gut titrimetrisch bestimmt werden kann, bemerkt FURMAN, daß sich diese Bestimmung nur unter ganz beschränkten Versuchsbedingungen ausführen läßt.

Insbesondere ist es nach FURMAN wichtig, die Titrierflüssigkeit bis zur Nähe des Endpunkts schnell und auf einmal hinzufügen. Der Verfasser prüfte nun die Angaben von FURMAN nach und konnte sie völlig bestätigen. Die scheinbar guten Resultate, die er erhalten hatte, ergaben sich tatsächlich ziemlich zufällig. Verfasser hat in der Tat den verschiedenen Versuchsbedingungen nicht genügend Beachtung geschenkt. Bei der umgekehrten Titration von Ferrocyanid mit Cerisulfat konnte Verfasser auch FURMAN's Angaben völlig bestätigen, so daß er bei der Titerstellung von Cerisulfat mit Kaliumferrocyanid die Titration des letzten mit dem ersten — nicht umgekehrt, wie er in seiner Abhandlung angegeben hatte — empfehlen möchte. Auf solche Weise kann das Cerisulfat auf Kaliumferrocyanid mit Vorteil und mit großer Genauigkeit gestellt werden.

¹⁾ SOMEYA, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 183.

²⁾ N. H. FURMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **51** (1929), 1128.

Sendai (Japan), The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Imperial University.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1929.

